

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08J 3/205, C08L 51/04, B29B 13/06, B29C 47/40, 47/64, 47/76	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/13412 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. April 1998 (02.04.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05000</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. September 1997 (12.09.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 39 465.1 26. September 1996 (26.09.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): GÜNTHERBERG, Norbert [DE/DE]; Nachtigallenweg 44, D-67346 Speyer (DE). HOFMANN, Jürgen [DE/DE]; Münschbuschweg 30c, D-67069 Ludwigshafen (DE). MAILAHN, Elmar [DE/DE]; Philosophenstrasse 29e, D-67547 Worms (DE). OHLIG, Hilmar [DE/DE]; Ländelstrasse 60, D-67657 Kaiserslautern (DE). CZAUDERNA, Bernhard [DE/DE]; Kapellenweg 34, D-69493 Hirschberg (DE). GRABOWSKI, Sven [DE/DE]; Pfalzgrafenstrasse 53, D-67061 Ludwigshafen (DE). BUS, Klaus [DE/DE]; Friedrich-Engels-Strasse 54, D-67655 Kaiserslautern (DE).</p>		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>		
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING THERMOPLASTICS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON THERMOPLASTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process is disclosed for producing thermoplastics modified to be impact-resistant or polymer blends containing such modified thermoplastics. The thermoplastics or polymer blends contain: (A) 5 to 95 wt % of at least one water-wet elastomer component A which contains up to 60 wt % residual water; (B) 5 to 95 wt % of at least one thermoplastic polymer B; (C) 0 to 95 wt % of at least another polymer C; and (D) 0 to 70 wt % additives D. The elastomer component A is mixed with the thermoplastic polymer B, if available with the other polymer C and if available with the additives D in a screw-machine while mechanically dewatering the elastomer component A. The process is characterised in that components A, B, C and D are supplied to an extruder with at least two screws that rotate in the same or opposite directions and have a diameter D_{screw}. Seen in the feeding direction (downstream), the extruder substantially consists of at least one dosing section in which the elastomer component A is supplied to the extruder by a dosing device; at least one squeezing section for dewatering the elastomer component A having at least one pressure element and at least one corresponding dewatering opening located upstream of the (first) pressure element at a distance therefrom equal to at least one screw diameter D_{screw}; at least one feeding section in which the thermoplastic polymer B is fed into the extruder as a molten mass; at least one plasticising section fitted with mixing and/or kneading elements; at least one degassing section with at least one degassing hole in which the residual water is removed as steam; and an extraction zone. The water expelled through the dewatering openings is partially or totally present in the liquid phase, and components C and/or D are supplied together or separately, either together with components A and/or B or separately from A and B in one or more of the above-mentioned extruder sections.</p>		
<p style="text-align: center;"> AIR Luft A B Wasser-dampf Wasser-dampf STEAM PRODUCT Produkt x) C AND/OR D (OPTIONAL) x) C und/oder D (fakultativ) </p>		



(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Thermoplasten oder schlagzäh modifizierte Thermoplaste enthaltende Polymerblends, wobei die Thermoplasten bzw. die Polymerblends A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer wasserfeuchten, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltenden Elastomerkomponente A, B) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren B, C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren C, und D) 0 bis 70 Gew.-% Zusatzstoffe D enthalten, durch Vermischen der Elastomerkomponente A mit dem thermoplastischen Polymeren B sowie, sofern vorhanden, dem weiteren Polymeren C und, sofern vorhanden, den Zusatzstoffen D in einer Schneckenmaschine unter mechanischer Entwässerung der Elastomerkomponente A, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten A, B, C und D einem Extruder mit mindestens zwei gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken mit einem Schneckendurchmesser $D_{Schnecke}$ zuführt, wobei der Extruder in Förderrichtung (stromabwärts) im wesentlichen aus mindestens einem Dosierabschnitt, in den mittels einer Dosiereinrichtung die Elastomerkomponente A dem Extruder zugeführt wird, mindestens einem der Entwässerung der Elastomerkomponente A dienenden Abquetschabschnitt, der mindestens ein Stauelement, sowie jeweils mindestens eine zugehörige Entwässerungsöffnung, die sich in einem Abstand von mindestens einem Schneckendurchmesser $D_{Schnecke}$ vor dem (ersten) Staelement stromaufwärts befindet, enthält, mindestens einem Zufuhrabschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B als Schmelze in den Extruder eingeführt wird, mindestens einem mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehenen Plastifizierungsabschnitt, mindestens einem mit mindestens einer Entgasungsöffnung versehenen Entgasungsabschnitt, in dem das restliche Wasser als Dampf entfernt wird, und einer Austragszone aufgebaut ist, daß das aus den Entwässerungsöffnungen austretende Wasser teilweise oder vollständig in flüssiger Phase vorliegt, und daß die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt voneinander entweder mit der Komponente A und/oder B zusammen oder getrennt von A und B einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte zugeführt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Iberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Thermoplasten**Beschreibung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Thermoplasten oder schlagzäh modifizierte Thermoplaste enthaltende Polymerblends, wobei die Thermoplasten bzw. die Polymerblends

10

A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer wasserfeuchten, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltenden Elastomerkomponente A,

B) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Poly-

15 meren B,

C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren C, und

D) 0 bis 70 Gew.-% Zusatzstoffe D

20

enthalten,

durch Vermischen der Elastomerkomponente A mit dem thermoplastischen Polymeren B sowie, sofern vorhanden, den weiteren

25 Polymeren C und, sofern vorhanden, den Zusatzstoffen D in einer Schneckenmaschine unter mechanischer Entwässerung der Elastomerkomponente A.

Außerdem betrifft die Erfindung nach dem Verfahren hergestellte
30 Formmassen und die Verwendung der Formmassen zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern. Schließlich betrifft die Erfindung einen Extruder zur Herstellung der Thermoplasten.

Als Elastomerkomponenten für die Schlagzähmodifizierung von
35 thermoplastischen oder anderen Kunststoffen werden häufig partikelförmige Kautschuke verwendet, die gepropft oder ungepropft sein können. Solche Kautschuke werden üblicherweise in wäßrigen Systemen hergestellt, beispielsweise durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Die bei der Suspensionspolymerisation entstandenen bzw. bei der Emulsionspolymerisation (beispielsweise durch Zugabe eines koagulierenden Fällmittels) ausgefallenen Partikel werden in der Regel mit Wasser gewaschen und durch ein geeignetes Entwässerungsverfahren wie Sieben, Auspressen, Filtrieren, Dekantieren, Sedimentieren, Zentrifugieren
40 oder eine teilweise thermische Trocknung, z.B. mittels eines Stromtrockners entwässert. Auch eine partielle Entwässerung

durch Sprühtröcknung ist möglich. Man erhält in jedem Falle teilentwässerte Produkte.

Häufig verwendete Ppropfkautschuke sind beispielsweise mit einem 5 Styrol-Acrylnitril-Copolymeren (SAN) gepropftes Polybutadien und mit einem solchen Copolymeren gepropftes Poly-n-butylacrylat, oder aus mehreren Ppropfstufen aufgebaute Kautschuke auf Basis von Butadien, Styrol, n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat und/oder Acrylnitril.

10

Der Restwassergehalt des nach der Teilentwässerung erhaltenen Kautschuks beträgt bis zu 60 Gew.-% und wird üblicherweise durch energieaufwendiges Trocknen entfernt. Der als Pulver anfallende, getrocknete Kautschuk wird schließlich in den als Pulver oder 15 Granulat vorliegenden Thermoplasten unter Aufschmelzen einge-arbeitet, wobei das Endprodukt entsteht. Auch sind Verfahren bekannt, in denen Kautschuk- und Matrixpolymere gemeinsam gefällt und getrocknet werden. Das Kautschukpulver neigt während des Trocknens und der Einarbeitung in den Thermoplasten wegen des 20 Feinstaubanteils zur Selbstentzündung.

Nach einem in DE-A-20 37 784 beschriebenen Vorschlag kann man teilentwässerten Ppropfkautschuk unter Überdruck in eine SAN-Schmelze einmischen und unter Verdampfen des Wassers einen diesen 25 Ppropfkautschuk enthaltenden Thermoplasten erhalten. Dieses Ver-fahren erfordert einen relativ hohen Aufwand an elektrischer Energie.

Die EP-A 534 235 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von schlag-30 zäh modifizierten Thermoplasten durch Einarbeitung von mechanisch teilweise entwässertem Kautschuk in einen Thermoplasten oberhalb des Erweichungspunktes des Thermoplasten, wobei die Einarbeitung in einem Hauptextruder geschieht und die Teilentwässerung des Kautschuks in einem seitlich am Hauptextruder angebrachten sog. 35 Seitenextruder vorgenommen wird. Das im Kautschuk verbliebene Restwasser wird während der Einarbeitung durch vor und nach der Einmischstelle befindliche Entgasungsöffnungen als Dampf ent-fernt. Nachteilig an diesem Verfahren ist die Notwendigkeit, zur Herstellung des schlagzähnen Thermoplasten zwei Extruder betreiben 40 zu müssen.

Das DE-Gebrauchsmuster DE-U 94 21 779 offenbart einen Extruder zum Aufbereiten von feuchtem Material, bei dem gewaschene Kunststoffabfälle mittels einer Stopfvorrichtung (Stopfschnecke) in 45 den Extruder gepresst werden. Das den Kunststoffschnitzeln an-haftende Wasser wird durch eine Öffnung im Extruder, welche mit

einer Schnecke zum Zurückhalten des Kunststoffs versehen ist, entfernt.

Die US-Patentschrift 5 151 026 beschreibt einen Extruder, in dem 5 zerkleinerte und gewaschene Kunststoffabfälle, deren Wasseranteil bis zu 50 Gew.-% beträgt, entwässert werden. Zu diesem Zweck befinden sich in der Extruderschnecke, die ansonsten wie üblich ein Rechtsgewinde aufweist, kurze Abschnitte mit einem Linksgewinde. Im Bereich der Linksgewinde-Abschnitte oder unmittelbar 10 vor den Linksgewinden befindet sich eine Entwässerungsöffnung. Der Extruderinhalt steht in diesem Bereich unter hohem Druck (Druckmaximum) bedingt durch die stauende Wirkung der Linksgewinde, weshalb die Entwässerungsöffnung mit einem Extruder verschlossen werden muß, der ein Austreten des Polymeren 15 verhindert. Diese technisch aufwendige Abdichtung ist nachteilig. Die aus dieser US-Schrift hervorgegangene Teilanmeldung US 5 232 649 beschreibt das entsprechende Verfahren.

In der EP-A 233 371 ist ein Verfahren zur Herstellung eines 20 Thermoplastharzes offenbart, bei dem der Latex eines Ppropfkautschuks, ein wasserlösliches Fällmittel und ein organisches Lösungsmittel zu einer zweiphasigen Mischung vermischt werden, und die wässrige Phase abgetrennt wird. Die organische Phase wird in einem Extruder entgast, mit der eindosierten Schmelze eines 25 Styrol-Acrylnitril-Copolymeren vermischt, nochmals entgast und das Produkt ausgetragen. Nachteilig an diesen aufwendigen Verfahren ist, daß große Mengen Wasser zunächst eingesetzt und dann wieder entfernt werden müssen, daß teure und schnell verdampfende organische Lösungsmittel gehandhabt werden müssen und daß bei 30 einer Entgasung vor der Zugabe der SAN-Schmelze vermehrt Ppropfkautschukpartikel mit dem ausströmenden Gas mitgerissen werden.

In der Schrift JP 01 123 853 ist ein Verfahren offenbart, bei dem 35 der Latex eines Ppropfkautschuks, ein wasserlösliches Fällmittel und eine organische Chemikalie auf einen Kneter vermischt werden, wobei der Latex koaguliert wird. Der koagulierte Latex wird im Kneter abgetrennt und in einem Extruder weiter entwässert und entgast. Das Verfahren hat die Nachteile, daß große Flüssigkeitsmengen gehandhabt werden müssen, wodurch der Durchsatz (Produktmenge pro Zeiteinheit) nur gering ist, daß die Latexkoagulation 40 ein Teil des Verfahrens ist und in einem technisch aufwendigen Kneter (statt z.B. in einem einfachen gerührten Behälter) erfolgt, und daß die Fällmittel-Lösung im Kneter Korrosion verursachen kann.

Die Schrift JP 22 86 208 lehrt einen Zweischneckenextruder für die Entwässerung thermoplastischer Formmassen, dessen Rechtsgewinde-Schnecken jeweils zwei Linksgewinde-Abschnitte aufweisen. Das Wasser tritt flüssig durch sog. Seihergehäuse - siebartige Einsätze im Extrudergehäuse - und als Dampf durch Entgasungsöffnungen aus. Die Seihergehäuse neigen allerdings zu Verstopfungen durch austretendes Polymermaterial, wie es beispielsweise in der DE 15 79 106 für die Entwässerung von Synthesekautschuk beschrieben ist. Dadurch ist die Herstellung der Formmassen anfällig für Störungen. Um Seihergehäuse, die mit austretendem Polymermaterial verstopft sind, zu reinigen, muß der Extruder abgeschaltet werden, wonach die Seihergehäuse demontiert, gereinigt und wieder montiert werden müssen. Durch diese Standzeiten sind Verfahren mit Seihergehäusen unökonomisch (kurze Betriebszeiten).

15

Die Schrift JP-A 1/202 406 beschreibt ebenfalls ein Verfahren, in dem feuchte kautschukartige Polymere auf einem Extruder in einem mit Seihergehäusen versehenen Bereich zunächst teil-entwässert werden und dann das restliche Wasser in einer atmosphärischen und drei sich daran anschließenden Vakuum-Entgasungszonen entfernt wird. Dieses Verfahren beinhaltet neben den nachteiligen, anfälligen Seihergehäusen noch einen aufwendigen Vakuum-Entgasungsbereich.

25 Die Schrift JP-A 57 16 7303 lehrt ein Verfahren, bei dem Polymerpartikel aus ihrer wässrigen Suspension ("Slurry") durch Filtration abgetrennt und in einem Extruder weiter entwässert werden, wobei das Wasser durch Seihergehäuse austritt. Danach wird der Extruderinhalt aufgeheizt, unter Druck aufgeschmolzen, zweifach 30 entgast, mit Additiven vermischt und ausgetragen. Hauptnachteil dieses Verfahrens ist die Verwendung der leicht verstopfenden Seihergehäuse im Extruder, woraus kurze Betriebszeiten resultieren.

35 In der Schrift JP 4008 754 ist ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Harzes beschrieben, bei dem der Latex eines Dien-Pfropfkautschuks auf einem Zweischnecken-Extruder entwässert wird, wobei das Wasser durch Seihergehäuse austritt. Danach wird der Extruderinhalt entgast und aufgeschmolzen, wonach 40 eine Schmelze eines Vinylpolymerisates dem Extruder zugeführt wird. Auch dieses Verfahren erfordert die Verwendung der problematischen Seihergehäuse.

Die US-Patentschrift 4 802 769 beschreibt einen Extruder, in dem 45 eine Slurry eines Kautschuk-Polymeren, sowie ein Styrol-Acrylnitril-Copolymer zu einem Thermoplasten verarbeitet werden. Dabei tritt das Wasser durch Seihergehäuse flüssig und durch eine drei-

stufige Entgasung als Dampf aus. Als Nachteile sind - neben den verstopfenden Seihergehäusen - zu nennen, daß der mit Seihergehäusen versehene Extruderteil beheizt ist, und daß im Entgasungsteil ein mehrfacher Druckaufbau durch Stauelemente erfolgt, wodurch das Polymermaterial thermisch und mechanisch stark beansprucht wird.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, welches die geschilderten Nachteile nicht aufweist.

10 Insbesondere sollte ein Verfahren geschaffen werden, das die Herstellung eines schlagzähen Thermoplasten aus mindestens einer wasserfeuchten Elastomerkomponente und einem oder mehreren thermoplastischen, spröden Polymeren auf technisch einfache Weise, möglichst in einem Verfahrensschritt, ermöglicht.

15 Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines Verfahrens, mit dem sich durch Abmischen des Thermoplasten mit weiteren Polymeren in einem Verfahrensschritt Polymerblends herstellen lassen. Insbesondere sollte ein Verfahren bereitgestellt werden, daß aufgrund seiner Flexibilität das Abmischen sowohl verschiedenster Polymerer miteinander, als auch das Abmischen unterschiedlichster Mengenverhältnisse thermoplastisches Polymer/Elastomerkomponente (ergebend sehr kautschukarme bis sehr kautschukreiche schlagzähe Thermoplasten) ermöglicht 25 und zugleich betriebssicher ist.

Ferner sollte es das Verfahren ermöglichen, ohne zusätzliche Verfahrensschritte den Thermoplasten bzw. den Polymerblend mit üblichen Zusatzstoffen (etwa Stabilisatoren, Farbstoffe, Füllstoffe, etc.) abzumischen, wobei die Zusatzstoffe auch in Form sogenannter Masterbatches zugefügt werden können.

Weiterhin soll das Verfahren das Polymermaterial thermisch und mechanisch möglichst gering beanspruchen.

35 Schließlich soll das Verfahren eine hohen Durchsatz aufweisen und eine längere Betriebszeit ohne Störungen gewährleisten. Insbesondere soll gewährleistet sein, daß das Restwasser auch über eine längere Betriebszeit des Verfahrens störungsfrei entfernt 40 werden kann.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden, wobei man die Komponenten A, B, C und D einem Extruder mit mindestens zwei gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken eines 45 Schneckendurchmessers Dschnecke zuführt, wobei der Extruder in Förderrichtung (stromabwärts) im wesentlichen aus

- mindestens einem Dosierabschnitt, in den mittels einer Dosiereinrichtung Elastomerkomponente A dem Extruder zugeführt wird,
- 5 - mindestens einem der Entwässerung der Elastomerkomponente A dienenden Abquetschabschnitt, der mindestens ein Stauelement, sowie jeweils mindestens eine zugehörige Entwässerungsöffnung, die sich in einem Abstand von mindestens einem Schneckendurchmesser Dschnecke vor dem (ersten) Stauelement
- 10 stromaufwärts befindet, enthält,
- mindestens einem Zufuhrabschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B als Schmelze in den Extruder eingeführt wird,
- 15 - mindestens einem mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehenen Plastifizierungsabschnitt,
- mindestens einem mit mindestens einer Entgasungsöffnung versehenen Entgasungsabschnitt, in dem das restliche Wasser
- 20 als Dampf entfernt wird, und
- einer Austragszone
- aufgebaut ist,
- 25 wobei das aus den Entwässerungsöffnungen austretende Wasser teilweise oder vollständig in flüssiger Phase vorliegt, und
- wobei die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt von-
- 30 einander entweder mit der Komponente A und/oder B zusammen oder getrennt von A und B einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte zugeführt werden.
- Außerdem wurden die nach den Verfahren hergestellten thermoplastischen Formmassen sowie die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gefunden. Schließlich wurde ein Extruder zur Herstellung der Thermo-
- 35 plasten gefunden.
- 40 Nachfolgend seien das Verfahrensprinzip und die bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens beschrieben, wobei die als Abschnitte bzw. Zonen bezeichneten Bestandteile des Extruders nicht notwendigerweise identisch sind mit den einzelnen Bauteilen wie Gehäuseteilen, Schnekkensegmenten, aus denen der
- 45 Extruder montiert ist. Ein Abschnitt bzw. eine Zone besteht in der Regel aus mehreren Bauteilen. Die bei den Abschnitten bzw.

Zonen genannten Ziffern beziehen sich auf Fig. 1, welche eine der möglichen Ausführungsformen des Extruders schematisch darstellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Extruder ein Zwei-schneckenextruder. Jedoch kann auch ein Extruder mit 3 oder mehr Schnecken, oder auch ein Extruder mit einer Hauptschnecke großen Durchmessers und darum herum angeordneten kleinen Schnecken (Planeten-Anordnung) verwendet werden.

- 10 Weiterhin rotieren die Schnecken des Extruders bevorzugt gleichsinnig. Jedoch ist auch die gegensinnige Rotation möglich. Besonders bevorzugt wird ein Zweischneckenextruder mit gleichsinnig rotierenden Schnecken eingesetzt.
- 15 Die wasserfeuchte, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltende Elastomerkomponente A ist in der Regel ein feuchter Feststoff. Es handelt sich beispielsweise um einen Ppropfkautschuk, der durch Emulsionspolymerisation gewonnen, ausgefällt und auf bis zu 60 Gew.-% Restwassergehalt teilentwässert wurde, wobei die
- 20 Teilentwässerung z.B. durch Filtrieren, Sedimentieren, Auspressen, Dekantieren, Zentrifugieren oder thermische Trocknung erfolgen kann. Die restwasserhaltige Elastomerkomponente A wird dem Dosierabschnitt 2 des Extruders zugeführt. Der Dosierabschnitt besteht üblicherweise aus einer automatisch arbeitenden
- 25 Dosiereinrichtung, und der eigentlichen Dosieröffnung (oder auch mehreren Dosieröffnungen). Die Dosiereinrichtung ist beispielsweise als Förderschnecke ausgebildet, die das Fördergut in die Dosieröffnung fördert oder drückt. Ebenso ist denkbar, daß die Komponente A durch geeignete gravimetrische oder volumetrische
- 30 Dosiereinrichtungen dosiert und im freien Fall in die Einzugsöffnung des Extruders dosiert wird. Mittels einer geeigneten Schneckengeometrie im Dosierabschnitt wird erreicht, daß die Komponente A eingezogen und entlüftet wird.
- 35 Im Falle mehrerer Elastomerkomponenten A können diese gemeinsam oder getrennt voneinander in die gleiche Dosieröffnung oder in verschiedene Dosieröffnungen des Dosierabschnittes 2 dosiert werden.
- 40 In einer möglichen Ausführungsform befindet sich ein Entlüftungsabschnitt 1 stromaufwärts entgegen der Förderrichtung des Extruders. Er weist typischerweise eine oder mehrere Entlüftungsöffnungen auf, durch die in der Elastomerkomponente eingeschlossene Luft entweichen kann.

In einer weiteren Ausführungsform wird in die Entlüftungsöffnung oder in eine oder mehrere weitere, am Entlüftungsabschnitt angeordnete Öffnungen, die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C 5 und/oder D, eindosiert. Werden beide Komponenten C und D zugeführt, so kann dies gemeinsam durch eine Öffnung oder durch verschiedene Öffnungen (je eine für C bzw. D) geschehen.

In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform wird in die Dosieröffnung des Dosierabschnittes oder in eine oder mehrere weitere, am Dosierabschnitt angeordnete Öffnungen, die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, eindosiert. Dies kann auch in einem weiteren Dosierabschnitt 2' erfolgen, der dem ersten 15 Dosierabschnitt 2 nachfolgt und für den im wesentlichen die zum Abschnitt 2 gemachten Ausführungen gelten.

Die Komponenten C und D können in den Dosierabschnitten getrennt von A oder zusammen mit A in einer der folgenden Kombinationen 20 dem Extruder zugeführt werden: A+C+D, A/C+D, A+C/D, A+D/C, A/C/D (wobei / "getrennt von" mittels je einer separaten Öffnung und + "zusammen mit" durch eine gemeinsame Öffnung bedeutet).

Die Dosiereinrichtung für die Komponenten C und/oder D kann in 25 beiden genannten Ausführungsformen je nach Aggregatzustand von C und D beispielsweise eine Förderschnecke wie bei der Dosierung der Elastomerkomponente A, eine Pumpe oder auch ein Extruder sein.

- 30 Im Bereich der Dosierabschnitte und - sofern vorhanden - im Entlüftungsabschnitt sind die Extruderschnecken in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet. Übliche Förderschnecken im Sinne dieser Anmeldung sind beispielsweise Elemente mit "Erdmenger"-Profil (vollständig selbstreinigend), Schubkantenelemente, Elemente mit Trapezprofil und Elemente mit Rechteckprofil, Schneckenelemente mit Fördergewinden großer Steigung (Steigung größer ein Schneckendurchmesser) in Förderrichtung (sog. RGS-Elemente), oder Kombinationen dieser Elemente, wobei die Schnecken auch abweichend von der Gangzahl des Abquetschteils 35 mit geringerer oder höherer Gangzahl ausgestattet sein können. Hier können auch zwei- und eingängige Schneckenelemente gemeinsam zur Anwendung kommen. Die Schneckenelemente der Förderschnecke können in den genannten Abschnitten gleich oder verschieden sein, sie können ferner gleiche oder unterschiedliche Steigungen auf- 40 weisen

Die wasserfeuchte Elastomerkomponente wird stromabwärts in den ersten Abquetschabschnitt gefördert.

Im ersten Abquetschabschnitt 3 wird ein Teil des in der 5 Elastomerkomponente enthaltenen Restwassers mechanisch entfernt ("Abquetschen"). Das Material wird gegen ein als Hindernis wirkendes Stauelement gefördert, welches sich in der Regel am Ende des Abquetschabschnitts befindet. Dadurch wird ein Druck aufgebaut, der das Wasser aus der Elastomerkomponente auspreßt. Man 10 kann den Druck je nach dem rheologischen Verhalten des Kautschuks durch unterschiedliche Anordnung von Schnecken-, Knetelementen oder anderen Stauelementen aufbauen. Grundsätzlich sind alle handelsüblichen, dem Druckaufbau dienenden Vorrichtungselemente geeignet.

15

Beispielsweise seien als mögliche Stauelemente

- überschobene, fördernde Schneckenelemente
- Schneckenelemente mit Steigung entgegen der Förderrichtung, 20 wozu auch Schneckenelemente mit Fördergewinden großer Steigung (Steigung größer ein Schneekendurchmesser) entgegen der Förderrichtung (sog. LGS-Elemente) zählen
- Knetblöcke mit nichtfördernden Netscheiben in unterschiedlicher Breite
- 25 - Knetblöcke mit rückfördernder Steigung
- Knetblöcke mit fördernder Steigung
- Zylinderscheiben, Exzenterscheiben und daraus konfigurierte Blöcke
- Zahnmischelemente (sog. ZME) verschiedenster Bauart
- 30 - neutrale Stauscheiben ("Drosselscheiben")
- mechanisch verstellbare Drosseln (Schiebegehäuse, Radialdrosseln, Zentraldrosseln)

genannt.

35

Es können auch zwei oder mehrere der Stauelemente miteinander kombiniert werden. Gleichfalls kann die Stauwirkung der Stauzone durch die Länge und die Intensität der einzelnen Stauelemente dem jeweiligen Elastomeren angepaßt werden.

40

Im Abquetschabschnitt sind die Schneckenelemente, die sich vor der Stauzone (vor dem ersten Stauelement) befinden, in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet. In einer Ausführungsform werden hier Förderschnecken verwendet, deren Steigungswinkel in 45 Richtung auf die Stauzone flacher wird. Diese Ausgestaltung bewirkt einen vergleichsweise langsamem Druckaufbau - man spricht

von einer Kompressionszone -, wie er zur Entwässerung bestimmter Elastomerkomponenten vorteilhaft sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform erfolgt der Druck-
5 aufbau ohne vorherige Kompressionszone (d.h. die Förderschnecke im Abquetschabschnitt hat in der Regel eine konstante Steigung), also unmittelbar vor bzw. in der Stauzone.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden im Abquetsch-
10 abschnitt zwischen der Entwässerungsöffnung und dem ersten Stau-
element Durchmischungselemente und/oder Knetelemente, wie sie
weiter unten für den Plastifizierungsabschnitt 5 beispielhaft ge-
nannt werden, eingesetzt. Diese Ausführungsform kann insbesondere
für bestimmte Konsistenzen und Morphologien der Elastomer-
15 komponente vorteilhaft sein.

Im ersten Abquetschabschnitt sind bevorzugt sämtliche konstruk-
tiven Merkmale und alle Betriebsparameter des Extruders derart
aufeinander abgestimmt, daß bei der gewählten Schneckendrehzahl
20 das Elastomermaterial zwar gefördert und komprimiert, jedoch
nicht oder lediglich in untergeordnetem Maße plastifiziert oder
angeschmolzen und nicht aufgeschmolzen wird.

Bevorzugt enthält der Abquetschabschnitt 3 des Extruders zum
25 Druckaufbau Schneckenelemente mit einer Steigung entgegen der
Förderrichtung und/oder entsprechende Knetblöcke.

Das im ersten Abquetschabschnitt aus dem Elastomermaterial ausge-
preßte Wasser verläßt den Extruder in flüssiger Phase und nicht
30 als Dampf. In einer weniger bevorzugten Ausführungsform treten
bis zu 20 Gew.-% des in diesem Abschnitt entfernten Wassers als
Dampf aus.

Der Abquetschabschnitt ist mit einer oder mehreren Entwässerungs-
35 öffnungen versehen. Die Entwässerungsöffnungen befinden sich
bevorzugt an der Oberseite des Extruders, jedoch sind auch seit-
liche oder nach unten weisende Anordnungen möglich. Weiterhin
sind die Entwässerungsöffnungen bevorzugt mit einer Vorrichtung
versehen, die das Austreten des geförderten Elastomeren A ver-
40 hindern. Besonders bevorzugt werden dazu sog. Rückhalteschnecken
verwendet.

Die Entwässerungsöffnungen sind in an sich bekannter Weise aus-
gestaltet und entsprechen in ihrer Geometrie weitgehend den
45 bekannten Entgasungsöffnungen, wie sie zum Entfernen gasförmiger
Stoffe aus einem Extruder verwendet werden. Es werden Ent-
wässerungsöffnungen verwendet, deren Form und Dimensionierung so

- gewählt ist, daß die Öffnungen durch den Extruderinhalt nicht verstopft werden können. Besonders bevorzugt werden als Entwässeungsöffnungen Aussparungen und/oder Bohrungen im Extruderzylinder (Extrudergehäuse) verwendet. Als Entwässerungsöffnungen sind beispielsweise kreisförmige Bohrungen oder Bohrungen in Form einer liegenden Acht (also zwei direkt nebeneinanderliegende, kreisförmige Bohrungen) geeignet, wobei die Längsachse der liegenden Acht beispielsweise rechtswinklig (quer) oder parallel (längs) zur Förderrichtung des Extruders angeordnet sein kann.
- 10 Außerdem kann die Endwässerungsöffnung mittig auf der Längsachse des Extruders positioniert sein (also symmetrisch), oder seitlich versetzt zur Extruder-Längsachse (also asymmetrisch).

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Entwässerungsöffnungen keine Seihergehäuse oder ähnliche, schnell verstopfende Bauteile wie etwa Siebe, verwendet. Seihergehäuse sind nämlich, wie bereits beschrieben, anfällig für Verstopfungen.

Die zu den Stauelementen zugehörige Entwässerungsöffnung befindet sich erfindungsgemäß in einem Abstand von mindestens einem Schneekendurchmesser Dschnecke, bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 4 Dschnecke, und ganz besonders bevorzugt 1 bis 3,5 Dschnecke, vor dem Stauelement, bzw. im Falle mehrerer Stauelemente, vor dem ersten Stauelement stromaufwärts. Unter "Abstand" soll dabei die Strecke zwischen der Mitte der Entwässerungsöffnung und dem Beginn des ersten Stauelementes verstanden werden.

Durch diesen Abstand von Stauelementen und Entwässerungsöffnung wird erreicht, daß die Entwässerungsöffnung nicht in dem Bereich des Extruders liegt, in dem der Druck des gegen die Stauelemente geförderten Polymeren sehr hoch ist (Druckmaximum). Daher reichen technisch einfache Vorrichtungen wie Rückhalteschnecken zum Abdichten der Öffnungen gegen austretendes Polymeres aus.

35 Die Temperatur des austretenden Wassers beträgt im allgemeinen 20 bis 95°C und bevorzugt 25 bis 70°C, gemessen an der Austrittsöffnung.

Im ersten Abquetschabschnitt werden, abhängig von der Elastomerkomponente und dem anfangs vorhandenen Restwassergehalt, üblicherweise 10 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-% des anfänglich enthaltenen Restwassers entfernt.

Zur Verbesserung der Entwässerungsleistung des ersten Abquetschabschnittes kann es vorteilhaft sein, bereits im Dosierabschnitt, oder zwischen Dosierabschnitt und der ersten Entwässerungsöffnung, Stauelemente und/oder Knetelemente zu verwenden. Diese

Stau- bzw. Knetelemente werden nach Art und Anzahl derart ausgewählt, daß sie die Elastomerkomponente in gewisser Weise mechanisch beanspruchen und derart in ihrer Beschaffenheit verändern, daß ihre Entwässerbarkeit verbessert wird, sie jedoch 5 nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß plastifizieren oder anschmelzen, jedenfalls nicht aufschmelzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Extruder in den Dosierabschnitten für die Elastomerkomponente A und in den Ab-10 quetschabschnitten nicht beheizt. In einer Ausführungsform wird der Extruder in diesen genannten Abschnitten gekühlt.

Die partiell entwässerte Elastomerkomponente A wird über die Stauzonen hinweggefördert und gelangt in den nächsten Extruder-15 abschnitt.

In einer für die Herstellung mancher schlagzäher Thermoplasten bevorzugten Ausführungsform folgt auf den soeben beschriebenen ersten Abquetschabschnitt 3 ein zweiter Abquetschabschnitt 3', 20 der wiederum aus einem fördernden Abschnitt und einer als Hindernis wirksamen Stauzone besteht. Hinsichtlich dieses Abschnittes gelten im wesentlichen die gleichen Ausführungen wie zum ersten Abquetschabschnitt 3.

25 Im fakultativen zweiten Abquetschabschnitt wird die Elastomer- komponente weiter entwässert, wobei nochmals bis zu 80, bevorzugt bis zu 65 Gew.-% des anfänglich (vor der Extrusion) enthaltenen Wassers entfernt werden. Durch die von der rotierenden Extruder- schnecke eingebrachte mechanische Energie steigt die Temperatur 30 der Elastomerkomponente im zweiten Abquetschabschnitt im all- gemeinen auf Werte bis 250°C an.

Bevorzugt wird das Verfahren derart ausgestaltet, daß der Extruderinhalt möglichst niedrigen Temperaturen ausgesetzt ist. Bevor-35 zugt wird daher der Extruder derart ausgestaltet und betrieben, daß die Temperatur der Elastomerkomponente 200°C, besonders bevorzugt 180°C nicht überschreitet. Die genannten Temperaturen be- ziehen sich auf die Stauzonen.

40 Das im zweiten Abquetschabschnitt entfernte Wasser tritt zu 20 bis 99 Gew.-% als Flüssigkeit aus, die an 100 Gew.-% fehlende Menge als Dampf. Bevorzugt werden die Entwässerungsöffnungen jedoch so ausgestaltet, daß der Anteil des flüssig austretenden Wassers trotz der hohen Materialtemperatur 70 Gew.-% oder mehr 45 beträgt. Hierzu werden die Geometrien der Extruderschnecken und der Rückhalteschnecken derart gestaltet, daß, beispielsweise

durch Druckaufbau im Austrittsbereich oder durch andere Maßnahmen, das Wasser überwiegend flüssig bleibt.

In der Regel liegt die Temperatur des den Extruder verlassenden Wassers bei 40 bis 130, bevorzugt bei 50 bis 99°C.

Die teilentwässerte Elastomerkomponente kann am Ende des zweiten Abquetschabschnittes 3' bereits in größerem Umfange angeschmolzen oder aufgeschmolzen sein und in Form größerer zusammenge-
schmolzener Agglomerate vorliegen.

Der Extruder kann hinter dem zweiten Abquetschabschnitt 3' weitere Abquetschabschnitte enthalten, insbesondere dann, wenn der anfängliche Restwassergehalt der Elastomerkomponente A hoch ist.

Das ausgepresste Wasser verlässt den Extruder in der Regel durch alle angebrachten Entwässerungsöffnungen. Je nach den Eigenschaften der Elastomerkomponente, der eindosierten Menge (Füllgrad des Extruders) und ihrem Restwassergehalt ist es jedoch auch möglich, daß das abgequetschte Wasser nicht an allen der verfügbaren Entwässerungsöffnungen austritt, und die anderen Entwässerungsöffnungen "trocken" sind, also kein oder nahezu kein Wasser ausleiten. Dies hat sich in keiner Weise als nachteilig erwiesen.

Das in den Abquetschabschnitten entfernte Wasser kann einschließlich etwaiger mitgesleppter Elastomerpartikel in einer bevorzugten Ausführungsform gesammelt und beispielsweise bei der Herstellung der Komponenten A, B, C und/oder D verwendet werden. So kann das ausgepresste Wasser etwa im Herstellungsprozeß der Elastomerkomponente A, oder bei der Ausfällung des Kautschuks aus seinem Latex, wiederverwendet werden. Durch diese Kreisfahrweise des Wassers verbessert sich die Wirtschaftlichkeit und die Umweltfreundlichkeit des Verfahrens, da weniger Abwasser anfällt.

Nach Passieren des letzten Abquetschabschnittes ist die Elastomerkomponente von einem erheblichen Teil des Restwassers befreit (Komponente A') und gelangt in einen Zufuhrabschnitt 4, in dem sich eine oder mehrere Zuführöffnungen für das thermoplastische Polymere B befinden. Vorteilhaft ist, daß das Polymere B in Form seiner Schmelze zugeführt wird. Enthält der Zufuhrabschnitt mehrere Zuführöffnungen, so können diese z.B. hintereinander entlang einer gedachten Achse in Längsrichtung des Extruders, kreisförmig entlang des Extruderumfanges oder entlang einer imaginären Helix um den Extruder herum angeordnet sein.

45

Die Zufuhr der Schmelze des Polymeren B kann mittels eines Extruders oder mittels Fördereinrichtungen wie Schmelzepumpen oder Dosierschnecken erfolgen.

5 Im beschriebenen Zufuhrabschnitt 4 können außer der Schmelze des thermoplastischen Polymeren B auch die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, in den Extruder eingeführt werden. Dabei können diese Komponenten als Schmelze bzw. Flüssigkeit 10 vorliegen und werden in diesem Falle in der Regel mit Dosiereinrichtungen, wie sie auch zur Zufuhr der Schmelze des Polymeren B verwendet werden, oder, falls die Komponente flüssig ist, mit einer Flüssigkeitspumpe, zudosiert. Im Falle fester Komponenten C und/oder D erfolgt die Dosierung üblicherweise wie bei 15 Komponente A beschrieben.

Die Komponenten C und D können getrennt von B oder zusammen mit B in einer der folgenden Kombinationen dem Extruder zugeführt werden: B+C+D, B/C+D, B+C/D, B+D/C, B/C/D (wobei / "getrennt von" 20 mittels je einer separaten Öffnung und + "zusammen mit" durch eine gemeinsame Öffnung bedeutet).

Ebenso kann man die Komponenten C und/oder D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, in 25 nicht oder nicht vollständig aufgeschmolzender Form mittels eines zwangsfördernden Dosierorgans dem Extruder in den Abschnitt 4 oder auch in die bereits beschriebenen Abschnitte 1 und 2 zuführen. Ein solches Dosierorgan ist beispielsweise ein Extruder, insbesondere ein Zweischneckenextruder mit kämmenden, 30 gegenläufigen Schnecken.

Die Verwendung einer Schmelzpumpe, eines Extruders (sogenannter "Seitenextruder") oder einer Dosierpumpe als Dosiereinrichtung für die Komponenten C und/oder D ist bevorzugt.

35 Im Bereich des Zufuhrabschnittes 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, kann die Schnecke beispielsweise als Förderschnecke ausgebildet sein, welche die Mischung 40 aus Elastomerkomponente A und der Schmelze des Thermoplasten B sowie gegebenenfalls den Bestandteilen C und/oder D nur in geringem Ausmaß zu homogenisieren vermag. Zur Ausgestaltung der Förderschnecke gilt das für den Dosierabschnitt Gesagte.

45 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Extruder zusätzlich zum Abschnitt 4, der sich zwischen dem (letzten) Abquetschabschnitt und dem (ersten) Plastifizierungsabschnitt 5 (siehe

nachfolgend) befindet, an anderer Stelle weitere Abschnitte 4'', 4'', etc. auf, in dem ebenfalls eine Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird. Insbesondere befinden sich diese weiteren Zufuhrabschnitte 4'', 4'', etc. stromabwärts 5 im Bereich hinter dem Zufuhrabschnitt 4 und vor dem Ende des Extruders.

Die Zufuhr der Schmelze von B über mehrere Zufuhrabschnitte 4, 4'', 4'', etc. kann insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn 10 spezielle Produktzusammensetzungen gewünscht sind. In einer bevorzugten Ausführungsform befinden sich weitere Zufuhrabschnitte 4'', 4'' etc. für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B stromabwärts zwischen Plastifizierungs- und Entgasungsabschnitt, zwischen zwei Entgasungsabschnitten, zwischen dem letzten Ent- 15 gasungsabschnitt und der Austragszone, oder in der Austragszone. Von diesen Ausführungsformen sind die beiden letztgenannten bevorzugt.

Falls die Schmelze von B über mehrere Zufuhrabschnitte 4, 4'', 4'' 20 etc. dem Extruder zugeführt wird, kann die Verteilung der Gesamtmenge von B auf die verschiedenen Abschnitte 4, 4'', 4'' etc. in weiten Grenzen variieren. Im Falle zweier Zufuhrabschnitte 4 und 4' kann das Massenverhältnis [Schmelze von B in Abschnitt 4 / Schmelze von B in Abschnitt 4'] zwischen 9,5 : 0,5 und 0,5 : 9,5 25 liegen, bevorzugt zwischen 9 : 1 und 1 : 9, besonders bevorzugt zwischen 8,5 : 1,5 und 1,5 : 8,5. Indem die Gesamtmenge von B auf die einzelnen Abschnitte 4, 4'', 4'' etc. verteilt wird, können die Eigenschaften des Verfahrensproduktes in gewissem Umfang beeinflußt werden.

30 An den die Thermoplastschmelze B sowie gegebenenfalls die Bestandteile C und/oder D zuführenden Abschnitt schließt sich ein Plastifizierungsabschnitt 5 an, der mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehen ist.

35 Die Durchmischungs- und/oder Knetelemente homogenisieren die Polymerenmischung unter gleichzeitigem Aufschmelzen der entwässerten Elastomerkomponente A' sowie ggf. der Komponenten C und/ oder D.

40 Als Durchmischungs- und Knetelemente kommen die dem Fachmann geläufigen Bauteile in Betracht, beispielsweise

- Schneckenelemente mit geringer Steigung in Förderrichtung,
- 45 - Knetblöcke mit schmalen oder breiten, fördernden oder nicht-fördernden Knetscheiben,

- Schneckenelemente mit einer Steigung entgegen der Förderrichtung,
 - Zylinderscheiben, Exzinterscheiben und Blöcke, welche diese Scheiben enthalten,
- 5 - Zahnmischelemente (ZME) oder
- Schmelzmischelemente (SME)

oder eine Kombination solcher Elemente. Es können auch die für die Stauelemente beispielhaft genannten Schneckenelemente 10 verwendet werden, da im allgemeinen jedes Stauelement auch durchmischend wirkt. Bevorzugt werden zur Plastifizierung als Durchmischungs- und Knetelemente verschiedene Kombinationen von Knetblöcken eingesetzt. Auch Drosselscheiben können vorteilhaft verwendet werden. Alle genannten Elemente können als Normalausführung 15 entsprechend dem Durchmesser des Extrudergehäuses, oder auch als spezielle Ausführung mit verringertem Durchmesser, Anwendung finden.

Weiterhin können alle genannten Elemente auch in anderer Weise, 20 z.B. zur Erzielung einer schonenden Verarbeitung des Extruderinhalts oder einer intensiveren Durchmischung, modifiziert sein. Beispielsweise können Fördergewinde und/oder Knetblöcke mit durchbrochenen und/oder durchmesserreduzierten Kämmen versehen sein.

25 Die Auswahl der Schneckenelemente im Plastifizierungsabschnitt hinsichtlich ihrer Art, Anzahl und Dimensionierung richtet sich nach den Komponenten der Polymermischung, insbesondere nach der Viskosität und Erweichungstemperatur sowie der Mischbarkeit der 30 Komponenten.

Der Extruder kann nach dem beschriebenen Plastifizierungsabschnitt einen oder mehrere weitere Plastifizierungsabschnitte 35 enthalten, beispielsweise wenn die Homogenisierung und das Aufschmelzen der Mischung im ersten Plastifizierungsabschnitt nicht vollständig war. Für den bzw. die weiteren Plastifizierungsabschnitte gelten die Ausführungen zum ersten Plastifizierungsabschnitt entsprechend.

40 Es ist möglich, mindestens einem der Plastifizierungsabschnitte die Komponente C und/oder die Komponente D, bzw. Anteile der insgesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D, zuzuführen, wobei diese Zufuhr der Komponenten getrennt voneinander durch verschiedene Öffnungen oder zusammen durch eine gemeinsame 45 Öffnung erfolgen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Schmelze der thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D dem Extruder am Anfang des Plastifizierungsabschnittes zugeführt. Bei dieser Ausführungsform 5 fällt demnach der Zufuhrabschnitt 4 für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B mit dem Anfang des Plastifizierungsabschnittes 5 zusammen.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird die Schmelze 10 der thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D dem Extruder an einer oder mehreren Stellen des Plastifizierungsabschnittes zugeführt. Auch bei dieser Ausführungsform fällt demnach der Zufuhrabschnitt 4 mit dem Plastifizierungsabschnitt 5 zusammen.

15 In einer weiteren besonderen Ausführungsform des Extruders befindet sich ein oder mehrere weitere Plastifizierungsabschnitte vor dem Zufuhrabschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren zugeführt wird, also hinter dem letzten Abquetschabschnitt. In diesem Plastifizierungsabschnitt 5" wird die weitestgehend entwässerte Elastomerkomponente A', beispielsweise das Kautschukpulver, zunächst allein homogenisiert und plastifiziert. Die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B sowie gegebenenfalls die Komponenten C und/oder D werden demnach bei dieser 20 Ausführungsform in eine viskose "Schmelze" der Elastomerkomponente A' eingebbracht. In diesem Fall dient der der Zumischung von Schmelze B sowie C und/oder D (Abschnitt 4) nachfolgende Plastifizierungsabschnitt 5 lediglich der Homogenisierung des Gemisches der bereits im plastischen Zustand vorliegenden Komponenten.

30 Welche der beschriebenen Varianten der Zufuhr von Schmelze B, und fakultativ den Komponenten C und/oder D, nämlich

- in einen fördernden Abschnitt vor dem Plastifizierungsabschnitt,
- am Anfang des Plastifizierungsabschnittes,
- an einer oder mehreren Stellen im Plastifizierungsabschnitt,
- in einen fördernden Abschnitt zwischen zwei Plastifizierungsabschnitten,

40 gewählt wird, hängt von den Mengenverhältnissen sowie den physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu vermischtenden Komponenten A, B, C und D ab. Nur beispielhaft seien die Viskositäten der Schmelzen von Elastomerkomponente A' und thermoplastischem Polymeren B sowie (falls in diesem Teil des Extruders zudosiert) der Komponenten C und/oder D, die Erweichungstemperaturen der Komponenten, ihre thermische Belastbarkeit bzw.

Zersetzungsnegigung bei höheren Temperaturen, die Verträglichkeit im Sinne einer Mischbarkeit bzw. Benetzungbarkeit der Komponenten, der Restwassergehalt der Polymermischung aus Elastomerkomponente A' und thermoplastischem Polymeren B und gegebenenfalls den 5 Bestandteilen C und D, und, im Falle von partikelförmigen Bestandteilen, deren Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung genannt.

Dem letzten Plastifizierungsabschnitt folgen ein oder mehrere 10 Entgasungsabschnitte 6 bzw. 6', die jeweils mit einer oder mehreren Entgasungsöffnungen versehen sind. In den Entgasungs-abschnitten wird das verbliebene Restwasser, welches in den Abquetschabschnitten noch nicht mechanisch entfernt wurde, teilweise oder vollständig entfernt. Wegen der üblicherweise über 15 100°C liegenden Temperaturen der Polymerschmelze tritt das Wasser zumeist vollständig als Dampf aus. Die zur Verdampfung des Was-sers notwendige Energie wurde in der Regel bereits in den Plasti-fizierungsabschnitten eingebracht. Jedoch ist es auch möglich, die Energie in üblicher Weise durch Beheizung des Extruder-20 gehäuses zuzuführen.

Die Entgasungsöffnungen befinden sich bevorzugt an der Oberseite des Extruders. Jedoch sind auch andere Anordnungen möglich, siehe hierzu die Ausführungen zur Position der Zufuhröffnungen für die 25 Schmelze des thermoplastischen Polymeren B, die sinngemäß auch für die Entgasungsöffnungen gelten. Ebenso bevorzugt können die Entgasungsöffnungen seitlich (einseitig oder beidseitig) angeordnet sein. Besonders bevorzugt ist dabei eine seitliche Anordnung derart, daß alle Flächen der Entgasungsöffnung nach Abwärts ge-30 richtet sind, so daß ausgetragene Polymerbestandteile und konden-sierter Wasserdampf nicht wieder in den Extruder zurücklaufen können. Sofern die Eigenschaften des Extruderinhalts es zulassen, können sich die Entgasungsöffnungen auch an der Extruderunter-seite befinden. Bevorzugt sind die Entgasungsöffnungen mit einem 35 Stutzen versehen.

Die Entgasungsöffnungen können unter Normaldruck, unter Vakuum oder unter Überdruck betrieben werden, wobei alle Entgasungs-öffnungen gleichen oder unterschiedlichen Druck aufweisen können. 40 Im Falle eines Vakuums beträgt der Absolutdruck üblicherweise 100 bis 500 mbar; bei einer Entgasung unter Überdruck wird in der Regel bis zu 20 bar Absolutdruck eingestellt. Bevorzugt ist es jedoch, die Entgasungsabschnitte unter Normaldruck zu betreiben.
45 Die Anzahl der Entgasungsabschnitte sowie die Zahl, Anordnung und Dimensionierung der Entgasungsöffnungen richtet sich nach dem Wassergehalt des in die Entgasungsabschnitte eintretenden

Polymeren und dem gewünschten Wasseranteil im Endprodukt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Extruder mit zwei Entgasungsabschnitten verwendet.

5 Die Entgasungsöffnungen der Entgasungsabschnitte können mit Vorrichtungen, z.B. Rückhalteschnecken, versehen sein, die ein Austreten des geförderten Materials durch die Öffnungen aus dem Extruder verhindern. Bevorzugt werden derartige Vorrichtungen jedoch nicht verwendet.

10 Nachdem ein Teil des in der Elastomerkomponente A enthaltenen Restwassers bereits in den Abquetschabschnitten 3 und 3' entfernt wurde, werden in allen Entgasungsabschnitten 6 und 6' zusammen- genommen etwa 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 75 Gew.-% des vor der 15 Extrusion in der Elastomerkomponente A enthaltenen Restwassers entfernt.

Im Bereich der Entgasungsabschnitte sind die Extruderschnecken in der Regel als übliche Förderschnecken ausgebildet, wie sie 20 bereits für die Dosierabschnitte beschrieben wurden. Es kann jedoch sinnvoll sein, im Bereich zwischen den Entgasungsöffnungen Knet- oder Durchmischungselemente in die Schnecken einzubauen, um die bei der Verdampfung des Wassers verbrauchte Energie wieder zuzuführen.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Extruder zwischen dem letzten Entgasungsabschnitt und der Austragszone 8 einen weiteren Abschnitt 7 auf, in den mittels mindestens einer Dosier- einrichtung die Komponenten C und/oder D (bzw. Anteile der ins- 30 gesamt zugegebenen Menge der Komponenten C und/oder D), entweder gemeinsam oder getrennt voneinander, dem Extruder zugeführt werden. Der weitere Abschnitt 7 befindet sich demnach unmittelbar vor der Austragszone 8.

35 Dieser weitere Abschnitt 7 ist mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehen, wie sie beispielhaft für die Plastifizie- rungsabschnitte bereits genannt wurden. Diese Elemente homo- genisieren die Polymerenmischung. Die zur Zufuhr von C und/oder D erforderlichen Dosiereinrichtungen wurden ebenfalls bereits be- 40 schrieben.

Bevorzugt werden als Durchmischungs- und/oder Knetelemente Knet- blöcke mit nichtfördernden Netscheiben und/oder Knetblöcke mit fördernder Steigung, Knetblöcke mit unterschiedlicher Stegbreite, 45 Zahnmischelemente und Schmelzemischelemente, und als Dosierein- richtungen Extruder mit einer oder zwei Schnecken (sog. Seiten-

extruder), und/oder Pumpen, insbesondere Schmelzepumpen, verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Gesamtmenge 5 der Komponenten C und/oder D, die in den Extruder eingeführt werden sollen, in einem oder mehreren der Abschnitte Entgasungsabschnitt 6, weiterer Abschnitt 7 und Dosierabschnitt 2, dem Extruder zugeführt.

- 10 Die Zugabe der Komponenten C und/oder D kann gemeinsam durch mindestens eine oder getrennt durch mehrere Zuführöffnungen erfolgen.

Der letzte Abschnitt des Extruders ist die Austragzone 8. Sie 15 besteht aus einer Förderschnecke und einem geschlossenen Gehäuseteil, das mit einer definierten Austragsöffnung abgeschlossen ist. Bevorzugt ist die Austragszone beheizt.

Bevorzugt wird als Austragsöffnung ein Düsenkopf verwendet, der 20 beispielsweise als Düsenplatte oder Düsenleiste ausgebildet ist, wobei die Düsen kreisförmig (Düsenlochplatte oder -leiste), schlitzförmig oder in anderer Weise gestaltet sein können. Das im Falle einer Düsenlochplatte als Strang ausgetragene Produkt wird wie üblich, z.B. in Wasser abgekühlt und granuliert. Speziell bei 25 Verwendung einer Schlitzdüse ist Würfelgranulierung möglich.

In einer besonderen Ausführungsform wird statt der oben beschriebenen Düsenlochplatte oder -leiste mit der sonst üblichen Kombination aus Strangabzug, Wasserbad und Granulator ein besonderer 30 Düsenkopf mit anschließender Unterwassergranulierung eingesetzt. Hierbei tritt die Polymerschmelze durch eine Düsenplatte mit bevorzugt kreisförmig angeordneten runden Bohrungen, wird unter Wasser von rotierenden Messern abgetrennt und unter Wasser abgekühlt, wobei das Polymer zu mehr oder weniger runden, perl- 35 förmigen Körnern erstarrt. Bei der Anordnung der Bohrungen sind jedoch auch andere als kreisförmige Anordnungen und andere als runde Lochformen gebräuchlich.

In einer weiteren Ausführungsform wird statt des Austrags über 40 Düsenleiste, Wasserbadkühlung und Granulierung ein Heißabschlagsverfahren eingesetzt, wobei die aus dem Düsenkopf austretende Polymerschmelze nicht durch Flüssigkeit gekühlt, sondern nach Austritt aus dem Düsenkopf nach kurzer Luftkühlung noch im heißen Zustand zerkleinert (granuliert) wird. Das entstehende Granulat 45 wird danach weiter gekühlt oder kühlt bei der Weiterverarbeitung ab, sofern dies notwendig ist. Es ist auch die Weiterverarbeitung

im heißen Zustand oder die Direktextrusion von Platten, Folien, Rohren und Profilen möglich.

In einer anderen Ausführungsform wird eine sog. Unterwasser-
5 Stranggranulierung eingesetzt. Dabei tritt die Schmelze als Strang aus einer Düsenplatte aus, und wird sofort durch einen Wasserschwall benetzt, wonach die Stränge über eine schiefe Ebene in ein Wasserbad eingeführt und nach dem Abkühlen granuliert werden.

10

In einer weiteren besonderen Ausführungsform ist die Austragszone 8 mit einer Vorrichtung zur Filtration der aus dem Extruder austretenden Schmelze versehen, die sich - in Förderrichtung betrachtet - vor dem Düsenkopf befindet. Derartige Vorrichtungen 15 zur kontinuierlichen Schmelzefiltration sind dem Fachmann bekannt und handelsüblich. Man kann, falls notwendig, zwischen Austragszone und Schmelzefiltration ein Förderorgan installieren, beispielsweise eine Schmelzepumpe oder einen Schneckenförderer, um in der Schmelze den zum Passieren der Filtereinheit not-
20 wendigen Druck aufzubauen.

Die aus der Filtrationsvorrichtung austretende Schmelze wird granuliert bzw. auf andere Art weiterverarbeitet, wie es bereits beschrieben wurde.

25

Der Wassergehalt des ausgetragenen Polymeren (die "Strang-feuchte") beträgt in der Regel 0,05 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf dieses Polymere. Die Temperatur der aus der Austragsöffnung austretenden Polymerschmelze beträgt in der Regel 180 bis 350°C,
30 je nach Art der eingesetzten Polymeren. Vorteilhaft sollten die Temperaturen so niedrig gehalten werden, daß die thermische Belastung des Polymeren so gering wie möglich ist, eine eiwand-freie Herstellung des gewünschten Produktes jedoch gewährleistet ist.

35

Wie allgemein bekannt ist, können die verschiedenen Zonen eines Extruders individuell geheizt oder gekühlt werden, um entlang der Schneckenachse ein optimales Temperaturprofil einzustellen. Weiterhin ist dem Fachmann geläufig, daß üblicherweise die einzelnen Abschnitte des Extruders verschieden lang sein können.
40 Speziell kann es zur Erlangung bestimmter Produkteigenschaften sinnvoll sein, bestimmte Teilbereiche des Extruders zu kühlen oder auf eine bestimmte, von der Temperatur des restlichen Extruders abweichende Temperatur zu temperieren.

45

Die im Einzelfall zu wählenden Temperaturen und Längen der einzelnen Abschnitte unterscheiden sich in Abhängigkeit der bei-spielhaft bereits erwähnten chemischen und physikalischen Eigen-schaften der Komponenten und deren Mengenverhältnissen.

5

Gleiches gilt auch für die Schneckendrehzahl, die innerhalb eines weiten Bereiches variieren kann. Nur beispielhaft sei eine Dreh-zahl der Extruderschnecken im Bereich von 50 bis 1200 min⁻¹ ge-nannt. Bevorzugt ist ein Drehzahlbereich von 100 bis 700 min⁻¹.

- 10 Es ist vorteilhaft, den Extruder so auszustalten und zu betreiben, daß sich, bei einer Schneckendrehzahl von 50 bis 1200 min⁻¹, im Bereich der Abquetschabschnitte mittlere Scher-geschwindigkeiten von 15 bis 450 s⁻¹ einstellen. Für den bevorzugt-Drehzahlbereich 100 bis 700 min⁻¹ werden vorteilhaft Scher-15 geschwindigkeiten von 35 bis 260 s⁻¹ eingestellt. Jedoch kann es je nach Art, Menge und Eigenschaften der verwendeten Komponenten zweckmäßig sein, bei mittleren Schergeschwindigkeiten außerhalb dieses Bereiches zu arbeiten.
- 20 Als Extruderschnecken können alle handelsüblichen Schnecken verwendet werden, beispielsweise Schnecken mit einem Außendurch-messer von 10 bis 1000 mm. Welche Schneckendurchmesser geeignet sind, richtet sich z.B. nach der Art und Menge der in den Extruder eindosierten Komponenten. Der Außendurchmesser der Schnecken 25 kann entlang des Extruders konstant sein oder in gewissen Grenzen variieren.

Im Extruder können je nach Art und Mengen der Komponenten, Schnecken mit kleiner Gangtiefe oder Schnecken mit großer 30 Gangtiefe (sog. "tiefgeschnittene Schnecken") verwendet werden. Bevorzugt werden Schnecken einem Gangtiefenverhältnis Dschnecke, außen/ Dschnecke, innen von 1,2 bis 1,8, bevorzugt 1,4 bis 1,6, be-sonders bevorzugt 1,45 bis 1,58, verwendet. Eine handelsübliche Ausführungsform des Extruders, der für das erfindungsgemäße Ver-35 fahren geeignet ist, weist beispielsweise ein Gangtiefenverhäl-tnis von 1,55 auf, hat also eine große Gangtiefe.

In einer anderen Ausführungsform werden Schnecken mit mittlerer Gangtiefe, besonders solche mit einem Gangtiefenverhältnis von 40 1,4 bis 1,48 verwendet. Diese Ausführungsform des Extruders ist ebenfalls handelsüblich und kann für bestimmte Komponenten und bestimmte Mengen der Komponenten vorteilhaft sein. Es sind auch Schnecken mit Gangtiefenverhältnissen von mehr als 2 geeignet.

45 Die Gangzahl n der Schnecke kann variieren, insbesondere ist n gleich 1, 2 oder 3. Bevorzugt werden zweigängige Schnecken ver-wendet. Jedoch können auch Schnecken mit anderen Gangzahlen ein-

gesetzt werden, oder solche Schnecken, die Abschnitte mit unterschiedlichen Gangzahlen aufweisen.

Insbesondere können Extruderschnecken verwendet werden, bei denen
5 das Gangtiefenverhältnis entlang der Schnecke variiert, wobei ein Zusammenhang zwischen Gangzahl und Gangtiefenverhältnis besteht (Stufenschnecke). Bevorzugt kann eine Schnecke eingesetzt werden, bei dem der Wechsel von 3 auf 2 Gänge mit einer Änderung der Gangtiefe von niedrigem zu hohem Gangtiefenverhältnis einhergeht.

10

Als Elastomerkomponente A kann jedes Polymere eingesetzt werden, das elastomere Eigenschaften hat und einem Extruder zugeführt werden kann. Es kann auch eine Mischung verschiedener Elastomer-komponenten A eingesetzt werden.

15

Insbesondere werden als Komponente A, wie eingangs erwähnt, partikelförmige Kautschuke verwendet. Besonders bevorzugt sind solche Kautschuke, die eine aufgepfropfte Hülle aus anderen, in der Regel nicht elastomeren Polymeren aufweisen. Die dem Extruder 20 als teilentwässertes Material zugeführten Ppropfkautschuk-Typen enthalten in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bis zu 50, besonders bevorzugt 25 bis 40 Gew.-% Restwasser.

Eine Ausführungsform der Erfindung besteht in einem Verfahren,
25 bei dem als Elastomerkomponente A zwei- oder mehrstufig aufgebaute Ppropfkautschuke verwendet werden, bei denen die elastomeren Grund- oder Ppropfstufen durch Polymerisation eines oder mehrerer der Monomeren Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, Alkylstyrol, C₁- bis C₁₀-Alkylester der Acrylsäure oder 30 der Methacrylsäure sowie geringen Mengen anderer, auch vernetzender Monomeren erhalten werden, und bei denen die harten Ppropfstufen aus einem oder mehreren der Monomeren Styrol, Alkylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat polymerisiert werden.

35 Bevorzugt sind Ppropfpartikel A aus Polymeren auf Basis von Butadien/Styrol/Acrylnitril, n-Butylacrylat/Styrol/Acrylnitril, Butadien/n-Butylacrylat/Styrol/Acrylnitril, n-Butylacrylat/Methylmethacrylat, n-Butylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat, Butadien/Styrol/Acrylnitril/Methylmethacrylat und Butadien/ 40 n-Butylacrylat/Methylmethacrylat/Styrol/Acrylnitril. In Kern oder Schale können bis zu 10 Gew.-% funktionelle Gruppen tragende, polare Monomere oder auch vernetzend wirkende Monomere, einpolymerisiert sein.

In dieser Ausführungsform werden als thermoplastische Polymere B Styrol-Acrylnitril-(SAN)-Copolymere, Copolymeren aus α -Methylstyrol und Acrylnitril, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder Mischungen dieser Polymere eingesetzt.

5

Dabei sind SAN-Polymeren, Copolymeren aus α -Methylstyrol und Acrylnitril, Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Mischungen dieser Polymeren bevorzugt.

- 10 Weiterhin können als thermoplastische Polymere B auch Polycarbonate, Polyalkylenephthalate wie Polybutylenephthalat und Polyethyleneephthalat, Polyoxymethylen, Polymethylmethacrylat, Polyphenylensulfid, Polysulfone, Polyethersulfone und Polyamide, und Mischungen dieser Thermoplasten, eingesetzt
15 werden. Außerdem können auch thermoplastische Elastomere wie thermoplastisches Polyurethan (TPU) als Polymeres B verwendet werden.

Ebenso kann man als Komponente B Copolymeren auf Basis von Styrol/
20 Maleinsäureanhydrid, Styrol/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/Maleinsäureanhydrid/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/Methylmethacrylat/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/Methylmethacrylat, Styrol/Methylmethacrylat/Maleinsäureanhydrid, Methylmethacrylat/imidiertem Maleinsäureanhydrid, Styrol/imidiertem Methylmethacrylat, imidiertem PMMA oder Mischungen dieser
25 Polymere verwenden.

Bei allen genannten thermoplastischen Polymeren B kann das Styrol ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, oder durch kernalkylierte Styrole, oder durch Acrylnitril ersetzt sein.
30

Von den zuletzt genannten Polymeren B sind solche auf Basis von α -Methylstyrol/Acrylnitril, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Methylmethacrylat und Copolymeren mit imidiertem Maleinsäureanhydrid bevorzugt.
35

Bekannte Beispiele für die Elastomerkomponente A sind Polymerisate von konjugierten Dienen wie Butadien, mit einer äußeren Ppropfhülle auf Basis einer vinylaromatischen Verbindung wie etwa
40 SAN-Copolymeren. Gleichfalls bekannt sind Ppropfkautschuke auf Basis von vernetzten Polymerisaten aus C₁- bis C₁₀-Alkylestern der Acrylsäure wie n-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, gepropft mit Polymeren auf der Grundlage vinylaromatischer Verbindungen wie SAN-Copolymeren. Gebräuchlich sind auch Ppropfkautschuke, die im
45 wesentlichen ein Copolymerisat aus konjugierten Dienen und C₁- bis C₁₀-Alkylacrylaten, beispielsweise ein Butadien-n-Butylacrylat-

Copolymerisat, und eine äußere Ppropfstufe aus SAN-Copolymer, Polystyrol oder PMMA enthalten.

Die Herstellung solcher Ppropfkautschuke nach den üblichen Verfahren, insbesondere durch Emulsions- oder Suspensions-polymerisation, ist bekannt.

Ppropfkautschuke auf Basis von SAN-gepfropftem Polybutadien sind beispielsweise in den Schriften DT 24 27 960 und EP-A 258 741 beschrieben, solche auf Basis von SAN-gepfropftem Poly-n-Butyl-acrylat in DE-AS 12 60 135 und DE-OS 31 49 358. Näheres zu SAN-gepfropften Poly(Butadien/n-Butylacrylat)-Mischkautschuken ist der EP-A 62 901 zu entnehmen.

Als thermoplastische Polymere B werden im Falle der im letzten Absatz genannten Ppropfkautschuke beispielsweise Copolymeren aus Styrol und Acrylnitril verwendet. Sie sind bekannt und z.T. auch handelsüblich und haben in der Regel eine Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53 726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) von 40 bis 160 ml/g, entsprechend einer mittleren Molmasse \bar{M}_w von etwa 40000 bis 2000000.

Bevorzugt werden die thermoplastischen Polymeren B durch kontinuierliche Substanz- oder Lösungspolymerisation hergestellt, wobei die erhaltene Schmelze, gegebenenfalls nach Entfernung der Lösungsmittel, beispielsweise mit einer Schmelzepumpe kontinuierlich direkt dem Extruder zugeführt wird. Jedoch ist auch eine Herstellung durch Emulsions-, Suspensions- oder Fällungspolymerisation möglich, wobei in einem zusätzlichen Arbeitsschritt das Polymere von der flüssigen Phase getrennt wird.

Einzelheiten der Herstellungsverfahren sind z.B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. R. Vieweg und G. Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Carl-Hanser-Verlag, München, 1969, S. 118 ff beschrieben.

Ist die Elastomerkomponente A ein SAN-gepfropftes Polybutadien, so entsteht durch Einarbeiten des SAN eine Formmasse, die als ABS (Acrylnitril/Butadien/Styrol) bekannt ist. Wird als Komponente A ein SAN-gepfropftes Alkylacrylat verwendet, so entstehen sog. ASA-Formmassen (Acrylnitril/Styrol/Acrylat).

In einer anderen Ausführungsform werden Ppropfkautschuke mit bis zu 60 Gew.-% Restwassergehalt auf Basis von Polydienen und/oder Polyalkylacrylaten sowie SAN und/oder PMMA eingesetzt, die aus mehr als zwei Ppropfstufen aufgebaut sind.

- Beispiele für solche vielstufigen Ppropfpartikel sind Teilchen, die als Kern ein Polydien und/oder Polyalkylacrylat, als erste Hülle ein Polystyrol oder SAN-Polymeres und als zweite Hülle ein anderes SAN-Polymeres mit einem veränderten Gewichtsverhältnis
- 5 Styrol : Acrylnitril enthalten, oder auch Teilchen aus einem Polystyrol-, Polymethylmethacrylat- oder SAN-Polymerisat-Kern, einer ersten Hülle aus Polydien und/oder Polyalkylacrylat und einer zweiten Hülle aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat oder SAN-Polymer. Weitere Beispiele sind Ppropfkautschuke aus einem
- 10 Polydienkern, einer oder mehreren Polyalkylacrylhüllen und einer oder mehreren Polymer-Hüllen aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat oder SAN-Polymer oder analog aufgebaute Ppropf-kautschuke mit Acrylatkern und Polydienhüllen.
- 15 Ferner sind Copolymerisate mit mehrstufigem Kern-Schale-Aufbau aus vernetztem Alkylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat und einer äußeren Schale aus PMMA gebräuchlich. Solche mehrstufigen Ppropf-kautschuke sind z.B. in DE-OS 31 49 046 beschrieben. Ppropf-kautschuke auf Basis von n-Butylacrylat/Styrol/Methylmethacrylat
- 20 mit einer Hülle aus PMMA werden z.B. in EP-A 512 333 beschrieben, wobei auch jeder anderen dem Stand der Technik entsprechende Aufbau solcher Ppropfkautschuke möglich ist. Derartige Kautschuke werden als schlagzäh machende Komponente für Polyvinylchlorid und bevorzugt für schlagzähes PMMA eingesetzt. Als thermoplastische
- 25 Polymere B werden bevorzugt wiederum die genannten SAN-Copolymere und/oder PMMA verwendet. Ist die Elastomerkomponente A ein mehrschalig aufgebautes Kern/Schale-Polymer auf Basis n-Butylacrylat/Methylmethacrylat, und das Polymere B PMMA, so erhält man demnach schlagzähes PMMA. Bevorzugte Komponente B sind auch in dieser
- 30 Ausführungsform die genannten SAN-Copolymere, Polystyrol und/oder PMMA.

Der Durchmesser der partikelförmigen Ppropfkautschuke A beträgt in der Regel 0,05 bis 20 µm. Handelt es sich um die allgemein
35 bekannten Ppropfkautschuke kleinen Durchmessers, so beträgt er bevorzugt 0,08 bis 1,5 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,8 µm.

Bei den beispielsweise mittels Suspensionspolymerisation hergestellten großteiligen Ppropfkautschuken ist der Durchmesser
40 bevorzugt 1,8 bis 18 und insbesondere 2 bis 15 µm. Derartige Ppropfkautschuke großen Durchmessers lehrt beispielsweise die DE-OS 44 43 886.

Die Teilchengrößenverteilung der Ppropfkautschuk-Partikel kann eng oder breit sein, und sie kann ein Maximum aufweisen (mono-modal), oder auch zwei Maxima aufweisen (bimodal). Auch Teilchengrößenverteilungen mit mehr als zwei Maxima sind möglich.

5

Bei der Komponente C handelt es sich um weitere Polymere, insbesondere um thermoplastische Polymere. Für die Komponente C kommen alle Polymere in Betracht, die für das thermoplastische

Polymere B genannt wurden. Falls die Komponenten B und C

10 identisch sind, so wird die Komponente C dem Extruder an einer anderen Stelle zugeführt als die Komponente B.

Sind die Monomeren, aus denen die Polymere B und C aufgebaut sind, identisch, so können sich die Komponenten B und C durch die

15 Mengenanteile der Monomere unterscheiden - beispielsweise können die Polymere B und C Styrol-Acrylnitril-Copolymere sein, die sich im Styrol:Acrylnitril-Verhältnis unterscheiden. Falls auch die Mengenanteile der Monomeren identisch sind, können sich die Polymere B und C durch ihre verschiedenen mittleren Molmassen $\bar{M}_w(B)$

20 und $\bar{M}_w(C)$, meßbar beispielsweise als verschiedene Viskositätszahlen $VZ(B)$ und $VZ(C)$, unterscheiden.

Als Monomere zur Herstellung von C können neben den für die Komponente B unter anderem genannten Monomeren Styrol, Acryl-

25 nitril, Methylmethacrylat und Vinylchlorid auch folgende andere Verbindungen als wesentliche Bestandteile verwendet werden:

- α -Methylstyrol und C_1 bis C_8 -kernalkylierte Styrole bzw.
 α -Methylstyrole,
- 30 - Methacrylnitril,
- C_1 bis C_{20} -Alkylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure
- Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, sowie Maleinsäureimide
- Vinylether, Vinylformamid.

35 Beispielhaft seien für die Komponente C Polymere auf Basis α -Methylstyrol/Acrylnitril und Methylmethacrylat/Alkylacrylat, sowie Copolymere aus Alkylestern der Acrylsäure oder der Methacrylsäure und Styrol bzw. Acrylnitril bzw. Styrol und Acrylnitril genannt.

40

Weitere bevorzugte Polymere C sind

- Styrol-Acrylnitril-Copolymere mit von der Komponente B abweichenden Mengenanteilen der Monomeren, oder verschiedenem mittleren Molmassen \bar{M}_w ,
- 45 - Copolymere aus α -Methylstyrol und Acrylnitril,
- Polymethylmethacrylate,

- Polycarbonate,
- Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat,
- Polyamide,
- Copolymeren aus mindestens zwei der Monomeren Styrol, Methyl-
- 5 methacrylat, Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril und Malein-imiden, beispielsweise Copolymeren aus Styrol, Maleinsäure-anhydrid und Phenylmaleimid,
- schlagzäh modifiziertes Polystyrol (HIPS), wobei als Kautschukkomponente des HIPS insbesondere Polybutadien
- 10 verwendet wird,
- mittels Massopolymerisation oder Lösungspolymerisation her-gestelltes ABS,
- thermoplastische Polyurethane (TPU).

15 Die Herstellung dieser Polymere ist dem Fachmann bekannt, weshalb nachfolgend nur kurz darauf eingegangen wird.

Unter Polymethylmethacrylaten sind insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie Copolymeren auf der Basis von Methylmethacrylat mit bis zu 40 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomer zu verstehen, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Lucryl® von der BASF Aktiengesellschaft oder Plexiglas® von Röhm GmbH erhältlich sind. Nur beispielhaft sei ein Copolymeres aus 98 Gew.-% Methylmethacrylat und 2 Gew.-% Methylacrylat als 20 Comonomer (Plexiglas® 8N, Fa. Röhm) genannt. Ebenso geeignet ist 25 ein Copolymeres aus Methylmethacrylat mit Styrol und Maleinsäure-anhydrid als Comonomeren (Plexiglas® HW55, Fa. Röhm).

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Sie sind z.B. ent-30 sprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächen-polykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Biphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen als Bisphenol A bezeichnet.

35 Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydihenylether, 40 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfit, 4,4'-dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan oder 4,4-Dihydroxydiphenyl sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von 45 Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 30 mol.-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

Polycarbonate sind beispielsweise unter den Handelsnamen Makrolon® (Fa. Bayer), Lexan® (Fa. General Electric), Panlite® (Fa. Teijin) oder Calibre® (Fa. Dow) erhältlich. Die relative Viskosität dieser Polycarbonate liegt im allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 1,5, insbesondere 1,28 bis 1,4 (gemessen bei 25°C in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan).

Polybutylenterephthalat und Polyethylenterephthalat werden in der Regel in an sich bekannter Weise durch Kondensation von 10 Terephthalsäure bzw. deren Estern mit Butandiol bzw. Ethandiol unter Katalyse hergestellt. Dabei wird die Kondensation vorteilhaft zweistufig (Vorkondensation und Polykondensation) durchgeführt. Einzelheiten sind etwa Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 61-88 zu entnehmen.

15 Polybutylenterephthalat ist beispielsweise als Ultradur® (Fa. BASF) im Handel erhältlich.

Bevorzugte Polyamide sind ganz allgemein solche mit aliphatischem teilkristallinen oder teilaromatischem sowie amorphem Aufbau. 20 jeglicher Art und deren Blends. Entsprechende Produkte sind z.B. unter dem Handelsnamen Ultramid® (Fa. BASF) erhältlich.

Die Herstellung von kautschukmodifiziertem, schlagzähem Polystyrol (HIPS) ist dem Fachmann bekannt. Im allgemeinen wird ein Polymethylbutadien-Kautschuk in monomerem Styrol gelöst und anschließend die erhaltene Lösung von Polybutadien in Styrol polymerisiert. 25 Die Polymerisation wird beispielsweise in zwei Stufen vorgenommen, wobei die sog. Vorpolymerisation in einem ersten Reaktor und die nachfolgende Hauptpolymerisation in einem nachfolgenden Reaktor durchgeführt wird. Als Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Radikalbildner verwendet, jedoch können auch Redox-Systeme eingesetzt werden. Außerdem können beispielsweise Molekulargewichtsregler mitverwendet werden. Die Herstellung erfolgt in der Regel entweder im kontinuierlichen Lösungs- 30 verfahren (beide Stufen in Lösung) oder diskontinuierlich im sog. Masse-/Suspensionsverfahren (erste Stufe in Masse, zweite Stufe in Suspension). Einzelheiten sind beispielsweise der US-PS 4 362 850 und Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, Vol. A21, S. 644-647, zu entnehmen. Ein Verfahren zur kontinuierlichen Lösungspolymerisation für ABS ist auch in der EP-A 477 764 35 beschrieben.

Mittels Lösungspolymerisation hergestellte Polymerivate sind an sich bekannt. Aus Lösungs-ABS bestehende Ppropfpolymerivate haben 40 in der Regel einen mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 700 bis 20000, bevorzugt 1000 bis 15000 nm, sind also deutlich größer als ABS-Ppropfteilchen, die nach dem ansonsten üblicherweise verwen-

deten Emulsionspolymerisationsverfahren oder nach anderen Polymerisationsverfahren hergestellt werden.

Bei dem Verfahren der Lösungspolymerisation sind, im Unterschied 5 zur Suspensions- oder Emulsionspolymerisation, sowohl die Monomeren als auch die daraus entstehenden Polymeren im gewählten Lösungsmittel gelöst. Die Herstellung des Lösungs-ABS erfolgt in der Regel analog der Herstellung von kautschukmodifiziertem, schlagzähem Polystyrol. Im allgemeinen wird ein Polybutadien- 10 Kautschuk in einem Gemisch aus monomerem Styrol und monomerem Acrylnitril gelöst und anschließend die erhaltene Lösung von Polybutadien in Styrol/Acrylnitril polymerisiert. Die Polymerisation wird beispielsweise in zwei Stufen vorgenommen, wobei die sog. Vorpolymerisation in einem ersten Reaktor und die nachfol- 15 gende Hauptpolymerisation in einem nachfolgenden Reaktor durchgeführt wird. Als Polymerisationsinitiatoren werden die üblichen Radikalbildner verwendet, jedoch können auch Redox-Systeme eingesetzt werden. Außerdem können beispielsweise Molekulargewichtsregler mitverwendet werden. Die Herstellung erfolgt in der Regel 20 entweder im kontinuierlichen Lösungsverfahren (beide Stufen in Lösung) oder diskontinuierlich im sog. Masse-/Suspensions- verfahren (erste Stufe in Masse, zweite Stufe in Suspension). Einzelheiten sind beispielsweise der US-PS 4 362 850 und Ullmanns Encyclopedia of Technical Chemistry, Vol. A21, S. 644-647, zu 25 entnehmen. Ein Verfahren zur kontinuierlichen Lösungspolymerisation für ABS ist auch in der EP-A 477 764 beschrieben.

Thermoplastische Polyurethane werden üblicherweise hergestellt durch Umsetzung von organischen, vorzugsweise aromatischen Diiso- 30 cyanaten wie etwa 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, mit Polyhydroxylverbindungen, die vorzugsweise im wesentlichen linear sind, etwa Polyetherole, oder Polyesterole wie Polyalkylenglycol-polyadipate, und als Kettenverlängerungsmittel wirkenden Diolen wie Butan-1,4-diol, in Gegenwart von Katalysatoren wie etwa 35 tertiären Aminen (wie Triethylamin) oder organischen Metallverbindungen.

Dabei beträgt das Verhältnis NCO-Gruppen der Diisocyanate zur Summe der OH-Gruppen (aus den Polyhydroxylverbindungen und den 40 kettenverlängernden Diolen) bevorzugt etwa 1 zu 1.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der TPU nach dem sogenannten Bandverfahren, bei dem die genannten Komponenten und der Katalysator mittels eines Mischkopfes kontinuierlich gemischt und die 45 Reaktionsmischung auf ein Förderband aufgebracht wird. Das Band

durchläuft eine auf 60 bis 200°C temperierte Zone, wobei die Mischung ausreagiert und erstarrt.

Einzelheiten zu den TPU sind z.B. der EP-A 443 432 zu entnehmen.
TPU sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Elastollan®
(Fa. Elastogran) erhältlich.

Weiterhin kann die Komponente C im wesentlichen aus Copolymeren von C₂- bis C₈-Alkenen wie Ethylen, Propen und Buten mit

- 10 - Vinylaromaten,
- polaren Comonomeren wie Acrylsäure und Methacrylsäure, den C₁- bis C₁₀-Alkylestern der Acrylsäure und der Methacrylsäure,
- anderen mono- oder polyfunktionellen ethylenisch ungesättigten Säuren wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure sowie deren Estern, insbesondere Glycidylestern, Estern mit C₁ bis C₈-Alkanolen und Estern mit arylsubstituierten C₁ bis C₈-Alkanolen,
- 15 - Kohlenstoffmonoxid,
- 20 - nichtaromatischen Vinylverbindungen wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylalkylether,
- basischen Monomeren wie Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Vinylcaprolactam, Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol und Vinylformamid,
- 25 - Acrylnitril, Methacrylnitril

bestehen, die in allgemein bekannter Weise hergestellt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Polymeres C 30 verwendet, das aus 40 bis 75 Gew.-% Ethylen, 5 bis 20 Gew.-% Kohlenstoffmonoxid und 20 bis 40 Gew.-% n-Butylacrylat herstellbar ist (als Elvaloy® HP-4051 (Fa. DuPont) im Handel erhältlich), oder ein Polymeres, das aus 50 bis 98,9 Gew.-% Ethylen, 1 bis 45 Gew.-% n-Butylacrylat und 0,1 bis 20 Gew.-% einer oder 35 mehreren Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäureanhydrid, herstellbar ist. Die Herstellung der letztgenannten Ausführungsformen erfolgt üblicherweise durch radikalische Polymerisation und ist in den Schriften US 2 897 183 und US 5 057 593 beschrieben.

40 Außerdem sind Copolymeren aus Butadien (oder substituierten Butadienen) mit Comonomeren, wie bevorzugt etwa Styrol, Methylmethacrylat oder Acrylnitril geeignet, beispielsweise Nitrilkautschuk (NBR) oder Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Die 45 olefinischen Doppelbindungen in diesen Copolymeren können ganz oder teilweise hydriert sein.

Ebenso sind als Komponente C nichthydrierte, hydrierte oder teilweise hydrierte, Copolymeren aus Butadien und Styrol mit Blockstrukturen geeignet. Sie werden bevorzugt nach der Methode der anionischen Polymerisation in Lösung unter Verwendung metall-
5 organischer Verbindungen wie sek.-Butyllithium hergestellt, wobei lineare Blockkautschuke beispielsweise des Aufbaus Styrol/ Butadien (Zweiblock) oder Styrol/Butadien/Styrol (Dreiblock) ent-
stehen. Diese Blöcke können von Polymeren mit statistischer Ver-
teilung voneinander getrennt sein, und ferner können die Blöcke
10 auch in untergeordneten Mengen Einheiten des jeweils anderen Monomeren enthalten.

Bei Mitverwendung geringer Mengen eines Ethers, insbesondere Tetrahydrofuran (THF) neben dem Initiator, entstehen Polymer-
ketten, welche, von einem Butadien-reichen Ausgangssegment aus-
gehend, entlang der Kette einen steigenden Styrolgehalt aufweisen und schließlich in einem Homo-Polystyrol-Endsegment enden. Einzelheiten des Herstellungsverfahrens sind in der DE-A 31 06 959 beschrieben. Auch derart aufgebaute, gegebenenfalls hydrierte
20 oder teilweise hydrierte, Polymere C sind gut geeignet.

Ebenfalls gut geeignet als Komponente C sind Polymere mit sternförmiger Struktur, die man durch Verknüpfung mehrerer Polymerketten, hauptsächlich von Dreiblockpolymerisaten des Typs Styrol/
25 Butadien/Styrol, über polyfunktionelle Moleküle erhält. Geeignete Verknüpfungsmittel sind z.B. Polyepoxide, beispielsweise epoxidiertes Leinsamenöl, Polyisocyanate wie Benzo-1,2,4-triisocyanat, Polyketone wie 1,3,6-Hexantrion und Polyanhydride, außerdem Dicarbonsäureester wie Diethyladipat, sowie Siliciumhalogenide
30 wie SiCl₄, Metallhalogenide wie TiCl₄ und Polyvinylaromatene wie Divinylbenzole. Näheres über die Herstellung dieser Polymeren ist z.B. der DE-A 26 10 068 zu entnehmen.

Als Komponente C können auch Mischungen aus mindestens zwei der
35 für C bisher genannten Polymeren verwendet werden.

Neben der Elastomerkomponente A und den Polymeren B und C können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formmassen als weitere Komponente D Zusatzstoffe, beispielsweise Wachse,
40 Weichmacher, Gleit- und Entformungsmittel, Pigmente, Farbstoffe, Mattierungsmittel, Flammenschutzmittel, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung und thermische Schädigung, faser- und pulvelförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Antistatika in den für diese Mittel üblichen Mengen enthalten.

Die Zusatzstoffe D können in reiner Form fest, flüssig oder gasförmig vorliegen, oder bereits als Gemisch der reinen Stoffe miteinander eingesetzt werden. Sie können ebenso in einer Formulierung eingesetzt werden, welche die Dosierung erleichtert,
5 etwa als Lösung, oder als Dispersion (Emulsion oder Suspension). Auch eine Formulierung als Masterbatch, d.h. als konzentrierte Mischung mit einem mit dem Extruderinhalt verträglichen thermoplastischen Polymeren, ist geeignet und in manchen Fällen bevorzugt.

10 Die Polymeren C und die Zusatzstoffe D können in einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte dem Extruder zugeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten C und D - getrennt von der Elastomerkomponente A
15 und dem thermoplastischen Polymeren B - im Entlüftungsabschnitt 1, im Dosierabschnitt 2, und/oder im Abschnitt 4, in dem das Polymere B dem Extruder zugeführt wird, in den Extruder eingeführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Komponenten C und/oder D im weiteren Abschnitt 7 dem Extruder
20 zugeführt.

Die Bestandteile C und D können in den bzw. die gleichen Abschnitte oder jeweils in verschiedene Extruderabschnitte ein-
dosiert werden, und man kann sowohl C als auch D zu 100 % in
25 einem Abschnitt oder verteilt auf mehrere Abschnitte dem Extruder zuführen.

Die genaue Ausgestaltung der Zufuhr von C und D hängt ab von den erwähnten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Komponenten A bis D und deren Mengenverhältnissen. So können beispielsweise Zusatzstoffe D mit geringer thermischer Beständigkeit erst in der Austragszone dem Extruder zugeführt werden, wodurch ein thermischer Abbau der Stoffe D weitgehend verhindert wird.
30

35 Die mit dem Verfahren hergestellten thermoplastischen Formmassen können mit den allgemein üblichen Verfahren zu Formkörpern verarbeitet werden. Beispielhaft seien Extrusion (für Rohre, Profile, Fasern, Folien und Platten), Spritzgießen (für Formteile aller Art) sowie Kalandrieren und Walzen (für Platten und Folien)
40 genannt.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß ein erheblicher Teil des Restwassers, welches in der teil-entwässerten Elastomerkomponente A enthalten ist, bereits in den
45 Abquetschzonen mechanisch entfernt wird, weshalb in den nachfolgenden Extruderabschnitten weniger thermische Energie zur

Verdampfung des verbliebenen Wassers angewendet werden muß. Es resultiert eine deutliche Energieeinsparung.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt 5 darin, daß der Extruder bei niedrigen Temperaturen betrieben werden kann als beispielsweise gemäß dem in der EP-A 534 235 beschriebenen Verfahren, so daß die Elastomerkomponente A und das aus den Bestandteilen A, B, C und D bestehende Polymere schonender verarbeitet wird. Weiterhin kann auf druckaufbauende 10 Schneckeelemente im Entgasungsteil, die das Polymere thermisch und mechanisch stark beanspruchen, in der Regel verzichtet werden.

Durch das Einarbeiten einer teilentwässerten Elastomerkompo- 15 nente A in die Schmelze eines thermoplastischen Polymeren B und das Zumischen weiterer Polymere C sowie von Zusatzstoffen D lassen sich, Verträglichkeit oder zumindest Teilverträglichkeit der Elastomerkomponente mit den anderen Komponenten und ausreichende thermische Beständigkeit vorausgesetzt, in einem ein- 20 zigen Verfahrensschritt kautschukmodifizierte thermoplastische Formmassen verschiedenster Art und Additivierung mit hohem Durchsatz herstellen. Insbesondere lassen sich durch Zumischen weiterer Polymeren C die verschiedensten Polymerblends herstellen. Indem es das Verfahren ermöglicht, das Polymere B entweder an 25 einer oder an mehreren Stellen dem Extruder zuzuführen lassen sich die Produkteigenschaften vorteilhaft verändern.

Gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hat 30 das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin den Vorteil, daß keine verstopfungsanfälligen Seihergehäuse verwendet werden. Dadurch kann das Verfahren über eine lange Dauer betrieben werden, ohne daß der Extruder wegen Verstopfungserscheinungen im Entwässerungsbereich abgeschaltet, gereinigt und wieder angefahren werden muß.

35 Die erfindungsgemäße Anordnung des Extruders kann kostensparend unter Hilfenahme von marktüblichen Extruderbauteilen nach dem Baukastenprinzip aufgebaut werden. Solche Bauteile sind in Form unterschiedlich ausgestalteter Schnecken- und zugehörigen 40 Gehäuseabschnitten, sog. "Schüssen", verfügbar und ermöglichen eine genaue Anpassung des Extruders an das spezielle Konfektionierungsproblem.

Beispiele

Unter "Schnecke" ist jeweils eine gleichsinnig rotierende Doppelschnecke zu verstehen. In Klammern ist die in der Beschreibung 5 verwendete Bezeichnung der Extruderabschnitte angegeben.

a) Extruderkonfiguration I

Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner 10 und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von 15 Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutralfördernder Schnecke (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).
- Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen 20 ist, und fördernder Schnecke (Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).
- Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als 25 Stauelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung 30 in Schuß 2 beträgt 3 D (Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).
- Schuß 4: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen und mit 35 fördernder Schnecke.
- Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde 40 Elementen und Knetblöcke (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem 45 Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält (Plastifizierungsabschnitt 5).

Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben
(erster Entgasungsabschnitt 6).

5

Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben
(zweiter Entgasungsabschnitt 6').

10

Schuß 9-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil)

15

Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen
(Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt $D = 40$ mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis $D_{Schnecke\ außen}/D_{Schnecke\ innen}$ ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig 20 ausgeführt.

b) Extruderkonfiguration II

Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner 25 und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von 30 Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-fördernder Schnecke
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).

Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässe- 35 rungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke
(Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).

40

Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als 45 Stauelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt 3 D
(Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).

- Schuß 4: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke.
- Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke
 5 (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält
 10 (Plastifizierungsabschnitt 5).
- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben
 15 (erster Entgasungsabschnitt 6).
- Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben
 20 (zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung, die mit einem Seitenextruder ZSK 25 oder ZSK 53 (je nach Durchsatz, von Fa. Werner und Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke
 25 (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil)
- Schuß 10: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Öffnung, die mit einem Einleitungsstutzen versehen ist;
 30 Schnecke mit Knetblöcken
 (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, hinterer Teil)
- Schuß 11-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke
 40 (Austragszone 8, vorderer Teil).
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen
 45 (Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt $D = 40$ mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis Dschnecke außen/Dschnecke innen ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

5

c) Extruderkonfiguration III

Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen auf-
10 gebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von
15 Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-fördernder Schnecke
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).
- Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässeungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in
20 Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke
(erster Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).
- 25 Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Staelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Staelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt 3 D
30 (erster Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).
- Schuß 4: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässeungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in
35 Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke
(zweiter Abquetschabschnitt 3', vorderer Teil).
- 40 Schuß 5: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Staelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; Der Abstand zwischen dem ersten Staelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 4 beträgt 3 D.
(zweiter Abquetschabschnitt 3', hinterer Teil).

45

- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke.
5 (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält
10 (Plastifizierungsabschnitt 5).
- Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter
15 Normaldruck betrieben
(zweiter Entgasungsabschnitt 6).
- Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungs-öffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter
20 Normaldruck betrieben
(zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- Schuß 10: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung die mit einem Seitenextruder ZSK 25 (Fa. Werner und
25 Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke
(weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil).
- 30 Schuß 11: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Öffnung, die mit einem Einleitungsstutzen versehen ist; Schnecke mit Knetblöcken
(weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, hinterer Teil).
- 35 Schuß 12: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke
(Austragszone 8, vorderer Teil).
- 40 Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen
(Austragszone 8, hinterer Teil).
- Der Schneckendurchmesser beträgt $D = 40$ mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis
45 Dschnecke außen/Dschnecke innen ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

d) Extruderkonfiguration IV

Es wurde ein Zweischnellenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen auf-
5 gebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosier-
10 öffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von
Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-
fördernder Schnecke
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A,
vorderer Teil).
- Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, mit fördernder
15 Schnecke
(Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A.
hinterer Teil).
- Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Ent-
20 wässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in
Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förder-
richtung) enthält als Staelemente Knetblock und
Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand
zwischen dem ersten Staelement und der zugehörigen
25 Entwässerungsöffnung beträgt 1,5 D
(erster Abquetschabschnitt 3').
- Schuß 4: Länge 4D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungs-
30 öffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer
liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung),
die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, enthält
fördernde Schnecke und als Staelemente Knetblock und
Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwi-
35 schen dem ersten Staelement und der zugehörigen Ent-
wässerungsöffnung beträgt 1,5 D
(zweiter Abquetschabschnitt 3').
- Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die
40 mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und
Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht
wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde
Elemente und Knetblöcke
(Abschnitt 4, in dem die Schmelze des
thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).

45

- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält (Plastifizierungsabschnitt 5).
- 5 Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (erster Entgasungsabschnitt 6).
- 10 Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, sowie Knetblock zwischen beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- 15 Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung, die mit einem Seitenextruder ZSK 25 oder ZSK 53 (je nach Durchsatz, von Fa. Werner und Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil)
- 20 Schuß 10: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Öffnung, die mit einem Einleitungsstutzen versehen ist; Schnecke mit Knetblöcken (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, hinterer Teil)
- 25 Schuß 11-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).
- 35 Der Schneckendurchmesser beträgt D = 40 mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis Dschnecke außen/Dschnecke innen ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.
- 40 e) Extruderkonfiguration V
- Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 58 von Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 10 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

- Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutralfördernder Schnecke
5 (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).
- Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke, sowie als Stauelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt
10 1 D
15 (erster Abquetschabschnitt 3).
- Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke
20 (zweiter Abquetschabschnitt 3', vorderer Teil).
- 25 Schuß 4: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Stauelemente Knetblöcke und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 3 beträgt 3 D
30 (zweiter Abquetschabschnitt 3', hinterer Teil).
- Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält neutrale und fördernde Elemente und Knetblöcke
35 (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- 40 Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält
(Plastifizierungsabschnitt 5).

Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (erster Entgasungsabschnitt 6).

5

Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke sowie Knetblock zwischen beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (zweiter Entgasungsabschnitt 6').

10

Schuß 9+10: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).

15

Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneckendurchmesser beträgt $D = 58$ mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis Dschnecke außen/Dschnecke innen ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

f) Extruderkonfiguration VI

25

Es wurde ein Zweischnellenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

30 Schuß 1:

Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutralfördernder Schnecke (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A, vorderer Teil).

35

Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, mit fördernder Schnecke und einem Knetblock mit rückfördernder Steigung (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A, hinterer Teil).

40

Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), enthält als Stauelemente eine kurze Kompressionszone mit einer Länge von 0,6 D, einen Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung;

der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung beträgt 1,6 D (erster Abquetschabschnitt 3).

- 5 Schuß 4: Länge 4D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, enthält fördernde Schnecke und als Stauelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung beträgt 1,5 D (zweiter Abquetschabschnitt 3').
- 10 15 Schuß 5: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke
- 20 (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).
- Schuß 6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält
- 25 (Plastifizierungsabschnitt 5).
- Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben
- 30 (erster Entgasungsabschnitt 6).
- Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, sowie Knetblock zwischen beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben
- 35 (zweiter Entgasungsabschnitt 6').
- Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Dosieröffnung, die mit einem Seitenextruder ZSK 25 oder ZSK 53 (je nach Durchsatz, von Fa. Werner und Pfleiderer) versehen ist; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Zahnmischelemente
- 40 (weiterer Abschnitt 7, in dem die Komponenten C und/oder D zugeführt werden, vorderer Teil)

Schuß 10-12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, vorderer Teil).

5 Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).

Der Schneekendurchmesser beträgt D = 40 mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis

10 Dschnecke außen/Dschnecke innen ist 1.55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.

g) Extruderkonfiguration VII

15 Es wurde ein Zweischneckenextruder des Typs ZSK 40 von Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart, eingesetzt, der aus 12 Schüssen aufgebaut ist. Ihre Anordnung war stromab wie folgt:

Schuß 1: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Dosieröffnung, die mit einer Dosiereinrichtung ESB 45 von Fa. Werner und Pfleiderer versehen ist, und neutral-fördernder Schnecke (Dosierabschnitt 2 für Elastomerkomponente A).

25 Schuß 2: Länge 4 D, unbeheizt, mit obenliegender Entwässerungsöffnung (Bohrung im Extrudergehäuse in Form einer liegenden Acht mit Längsachse in Förderrichtung), die mit einer Rückhalteschnecke versehen ist, und fördernder Schnecke (Abquetschabschnitt 3, vorderer Teil).

30 Schuß 3: Länge 4 D, unbeheizt, ohne Öffnungen, enthält als Stauelemente Knetblock und Gewinde entgegen der Förderrichtung; der Abstand zwischen dem ersten Stauelement und der zugehörigen Entwässerungsöffnung in Schuß 2 beträgt 3 D (Abquetschabschnitt 3, hinterer Teil).

35 Schuß 4: Länge 4 D, beheizt, mit seitlicher Öffnung, durch die mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) die Schmelze des Polymeren B eingebracht wird; Schnecke des Hauptextruders enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (Abschnitt 4, in dem die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zugeführt wird).

- Schuß 5-6: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, mit einem Schneckenabschnitt, der Knetblöcke enthält (Plastifizierungsabschnitt 5).
- 5 Schuß 7: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (erster Entgasungsabschnitt 6).
- 10 Schuß 8: Länge 4 D, beheizt, mit obenliegender Entgasungsöffnung und Förderschnecke, sowie Knetblock zwischen beiden Entgasungsöffnungen, Entgasung wird unter Normaldruck betrieben (zweiter Entgasungsabschnitt 6', vorderer Teil).
- 15 Schuß 9: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnungen, Schnecke enthält fördernde Elemente und Knetblöcke (zweiter Entgasungsabschnitt 6', hinterer Teil)
- 20 Schuß 10-11: Länge 4 D, beheizt, ohne Öffnung, Schnecke mit Knetblöcken (Austragszone 8, vorderer Teil)
- 25 Schuß 12: Länge jeweils 4 D, beheizt, ohne Öffnungen und mit fördernder Schnecke (Austragszone 8, mittlerer Teil).
- Abschluß: Düsenleiste mit zylindrischen Bohrungen (Austragszone 8, hinterer Teil).
- 30 Der Schneckendurchmesser beträgt $D = 40$ mm. Die Schnecke ist tiefgeschnitten (große Gangtiefe), das Gangtiefenverhältnis Dschnecke außen/Dschnecke innen ist 1,55. Die Schnecke ist zweigängig ausgeführt.
- 35
- 40
- 45

h) verwendete Polymerkomponenten

Als Elastomerkomponente A wurden die folgenden Ppropfkautschuke eingesetzt:

5

A-1: Ppropfpolymerisat aus 5 Stufen auf Basis von Methylmethacrylat bzw. n-Butylacrylat

Es wurde ein Ppropfpolymerisat aus 5 unterschiedlich "harten" 10 bzw. "weichen" Stufen in Emulsion hergestellt. Im Einzelnen wurde verfahren wie beschrieben in der EP-A 512 333, Beispiel 1, Tabelle 1 auf S. 8.

15

1. Stufe (harter Kern): Methylmethacrylat + Ethylacrylat
+ Alkylmethacrylat

2. Stufe (weiche erste Schale): n-Butylacrylat + Styrol
+ Alkylmethacrylat

3. Stufe (harte zweite Schale): Methylmethacrylat
+ Ethylacrylat + Allyl-
methacrylat

20

4. Stufe (weiche dritte Schale): n-Butylacrylat + Styrol
+ Allylmethacrylat

5. Stufe (harte vierte Schale): Methylmethacrylat + Ethyl-
acrylat.

25

Das bei jeder Stufe zuerst genannte Monomere ist mengenmäßig das Hauptmonomere. Das ausgefällte Ppropfpolymerisat wurde abgesaugt und mittels einer Technikumszentrifuge bis auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert.

30

A-2: Ppropfpolymerisat auf Basis von Butadien und n-Butylacrylat,
gepfropft mit SAN

35

Eine Mischung von Vinylmethylether, n-Butylacrylat und Butadien wurde in Emulsion polymerisiert und der Latex agglomeriert (mittlere Teilchengröße d_{50} : 310 nm). Anschließend wurde mit einem Styrol-Acrylnitril-Gemisch ppropfpolymerisiert. Näheres ist der EP-A 62 901, S. 11.Z.1-S.12, Z.14 (Bsp. 2) zu entnehmen, wobei das ausgefällte Ppropf-

40

polymerisat abgesaugt und mittels einer Technikumszentrifuge bis auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert wurde.

45

A-3: Ppropfpolymerisat auf Basis von Butadien, gepropft mit SAN

Butadien wurde in Emulsion polymerisiert, der erhaltene Latex agglomeriert, wobei ein Latex mit einer mittleren Teilchen-
5 Größe d_{50} von 238 nm entstand, und anschließend mit einem Gemisch von Styrol und Acrylnitril ppropfpolymerisiert. Näheres ist der DE-AS 24 27 960, Sp. 6, Z. 17 bis Sp. 7, Z. 27, zu entnehmen, wobei das ausgefällte Ppropfpolymerisat mittels einer Technikumszentrifuge bis auf den in den
10 Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert wurde.

A-4: Ppropfpolymerisat auf Basis von n-Butylacrylat, gepropft mit SAN

15 n-Butylacrylat wurde mit einem Vernetzer in Emulsion zu einem Latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 123 nm polymerisiert. Auf diesem Latex wurde ein Styrol-Acrylnitril-Gemisch ppropfpolymerisiert. Näheres entnehme man der EP-A 450 485, S. 7, Z. 10-24 (Bsp. A), wobei durch Abschleudern bis auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert wurde.
20

A-5: Ppropfkautschuk auf Basis von n-Butylacrylat, gepropft mit Styrol und SAN

25 n-Butylacrylat wurde mit einem Vernetzer in Emulsion in zwei Schritten zu einem Latex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 410 nm polymerisiert. Auf diesen Latex wurde eine erste Stufe aus Polystyrol und eine zweite Stufe aus
30 Styrol-Acrylnitril-Copolymer ppropfpolymerisiert. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die DE-OS 31 49 358, S. 15, Z. 12 bis S. 16, Z. 24, verwiesen, wobei durch Abschleudern bis auf den in den Tabellen angegebenen Wassergehalt entwässert wurde.
35

Als thermoplastische Polymere B wurden folgende Polymere verwendet:

B-1: Polymethylmethacrylat

40 Ein Gemisch aus 99 Gew.-% Methylmethacrylat und 1 Gew.-% Methylacrylat wurde in Suspension polymerisiert wie in EP-A 489 318, S.4, Z. 52 ff gemäß Beispiel 6 (Tabelle auf S. 7) beschrieben. Die Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN
45 53726 bei 25°C, 0,26 Gew.-% in Chloroform) betrug 74 ml/g.

B-2: Polymethylmethacrylat

Ein Gemisch aus 96 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Methylacrylat wurde polymerisiert wie unter B-1 beschrieben.

5 Die Viskositätszahl VZ (bestimmt wie bei B-1) betrug 56 ml/g.

B-3: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

Eine Mischung aus 75 Gew.-% Styrol und 25 Gew.-% Acrylnitril wurde nach dem Verfahren der kontinuierlichen Lösungspolymerisation hergestellt, wie es im Kunststoff-Handbuch,

Hrg. Vieweg und Daumiller, Bd. V "Polystyrol", Hanser-Verlag München 1969, S. 122-124, beschrieben ist. Die Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) betrug 70 ml/g.

B-4: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

Es wurde vorgegangen wie unter B-3 beschrieben, jedoch ein anderer Polymerisationsgrad eingestellt. Die Viskositätszahl (ermittelt wie bei B-3) betrug 100 ml/g.

B-5: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

25 Eine Mischung aus 65 Gew.-% Styrol und 35 Gew.-% Acrylnitril wurde polymerisiert wie bei B-3 beschrieben. Die Viskositätszahl (ermittelt wie bei B-3) betrug 80 ml/g.

B-6: Styrol-Acrylnitril-Copolymeres

30 Es wurde vorgegangen wie unter B-5 beschrieben, jedoch ein anderer Polymerisationsgrad eingestellt. Die Viskositätszahl (ermittelt wie bei B-3) betrug 60 ml/g.

35 B-7: identisch mit dem Copolymerisat aus α -Methylstyrol/Acrylnitril Komponente C-1.

B-8: identisch mit dem Polycarbonat Komponente C-3.

40 B-9: identisch mit dem Lösungs-ABS Komponente C-8.

Als weiteres Polymere C wurden die folgenden Polymerisate eingesetzt:

C-1: Copolymerisat aus α -Methylstyrol/Acrylnitril

5

Ein Copolymerisat aus 70 Gew.-% α -Methylstyrol und 30 Gew.-% Acrylnitril wurde hergestellt wie für das Polymere B beschrieben. Die Viskositätszahl VZ (ermittelt wie bei B-3) betrug 56 ml/g.

10

C-2: Copolymerisat aus Ethylen/n-Butylacrylat/Kohlenmonoxid

15

Es wurde ein Copolymerisat aus etwa 55 Gew.-% Ethylen, etwa 15 Gew.-% Kohlenmonoxid und etwa 30 Gew.-% n-Butylacrylat verwendet, im Handel erhältlich als Elvaloy ® HP-4051 (Fa. DuPont).

C-3: Polycarbonat

20

Es wurde ein handelsübliches Produkt auf Basis von Bisphenol A verwendet (Makrolon® R2800 von Fa. Bayer). Die Viskositätszahl (ermittelt nach DIN 53726 bei 23°C, 0,5 Gew.-% in Dichlormethan) betrug 61,4 ml/g.

25 C-4: Imidiertes Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid

Es wurde ein handelsübliches Produkt verwendet. Es bestand aus 58 mol-% Styrol und 42 mol-% Maleinsäureanhydrid, und war mit Anilin imidiert, so daß das Produkt 1 Gew.-% freie 30 Maleinsäureanhydrid-Gruppen enthielt. Es wurde das Handelsprodukt Malekka® MS-NA (Fa. Denka Chemicals) verwendet. Seine mittlere Molmasse M_w war 135000.

C-5: identisch mit dem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente

35 B-6

C-6: identisch mit dem Polymethylmethacrylat Komponente B-2

C-7: identisch mit dem Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente
40 B-5

C-8: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeres, hergestellt durch Lösungspolymerisation (Lösungs-ABS), das Polymere enthielt 23,3 Gew.-% einpolymerisiertes Acrylnitril, 69,7 Gew.-% einpolymerisiertes Styrol und 7 Gew.-% Polybutadienkautschuk. 45 Die mittlere Teilchengröße d_{50} betrug 8,7 μm .

C-9: Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymeres, hergestellt durch Lösungspolymerisation (Lösungs-ABS), das Polymere enthielt 22,8 Gew.-% einpolymerisiertes Acrylnitril, 70,7 Gew.-% einpolymerisiertes Styrol und 7 Gew.-% Polybutadienkautschuk.

5 Die mittlere Teilchengröße d_{50} betrug 9 µm.

Als Zusatzstoffe D wurden verwendet:

D-1: Tris(nonylphenyl)phosphit (TNPP). Es wurde das Produkt
10 Irgafos® TNPP (Fa. Ciba-Geigy) verwendet.

D-2: Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat.
Es wurde das Produkt Irganox® 1076 (Fa. Ciba-Geigy)
verwendet.

15 D-3: Farbstoff-Masterbatch, enthaltend 20 Gew.-% Ruß und 80 Gew.-%
des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente B-1.

D-4: Stabilisator-Masterbatch, enthaltend 1 Gew.-% Bis(2,4-di-
20 tert.butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit (Produkt Ultranox®
626 von Fa. General Electric Plastics), 1 Gew.-% Octa-
decyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat
(Produkt Irganox® 1076 von Fa. Ciba-Geigy) und 98 Gew.-%
des Polymethylmethacrylates Komponente B-1.

25 D-5: Stabilisator-Masterbatch, enthaltend 10 Gew.-% eines sterisch
gehinderten Amins (Produkt Uvinul® 4050H von Fa. BASF),
10 Gew.-% Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat (Produkt
Uvinul® 3035 von Fa. BASF) und 80 Gew.-% des Polymethyl-
30 methacrylates Komponente B-1.

D-6: Copolymeres aus Methylmethacrylat, Styrol und Maleinsäure-
anhydrid.

35 Es wurde ein handelsübliches Produkt aus 75 Gew.-% Methyl-
methacrylat, 15 Gew.-% Styrol und 10 Gew.-% Maleinsäure-
anhydrid verwendet (Plexiglas® HW 55 von Fa. Röhm oder
Degalan® HT 120 von Fa. Degussa).

40 D-7: Masterbatch, enthaltend 5 Gew.-% 1,1,3-Tri(2'-methyl-
4'-hydroxy-5'-tert. butyl(phenyl)butan, 10 Gew.-%
 β,β' -Thiodipropionsäuredilaurylester, und 85 Gew.-%
des Styrol-Acrylnitril-Copolymeren Komponente B-5.

45

D-8: Diisodecylphthalat

Die als feuchtes Pulver vorliegenden Komponenten A wurde dem Extruder über eine Feststoffdosiereinrichtung ESB-45, die 5 Schmelzen der thermoplastischen Polymeren B mittels eines Seitenextruders ZSK 53 (Fa. Werner und Pfleiderer) zugeführt. Die Komponenten C und/oder D lagen als Pulver oder Granulat vor und wurden ebenfalls mittels eines Seitenextruders (ZSK 53 oder ZSK 25 des gleichen Herstellers) oder einer Granulatdosierung in 10 den Extruder eingebracht. Die flüssigen Komponenten D-1 und D-8 wurden mit einer Pumpe zugeführt.

Aus den Komponenten B-5 und D-2 wurde eine Mischung D* hergestellt, enthaltend 95 Gew.-% B-1 und 5 Gew.-% D-2. Diese 15 Mischung wurde gleichfalls mit einem Seitenextruder (ZSK 25) in den Extruder gegeben.

i) Messungen

20 Gemessen wurden der Wasseraustrag und der Kautschukaustrag in der ersten und zweiten Abquetschzone sowie die Strangfeuchte des austretenden Endproduktes. Diese Messungen wurden gravimetrisch vorgenommen.

25 Die als Dampf ausgetretene Wassermenge wurde durch Differenzbildung des anfänglichen Restwassergehaltes und der Summe des ausgetretenen flüssigen Wassers berechnet.

Aus den Austrägen an Wasser, Dampf und Kautschuk in kg/h wurden 30 Prozentanteile berechnet. Die angegebenen %-Werte sind Gew.-% und beziehen sich für Wasser und Dampf auf den Wassergehalt des dem Extruder zugeführten Kautschuks (mit * markierte Zeile), der gleich 100 gesetzt wurde, und für Kautschuk auf die zugeführte Menge des feuchten Kautschuks (mit ** markierte Zeile), die 35 gleich 100 gesetzt wurde. Die Strangfeuchte ist auf das erhaltene Endprodukt bezogen.

Tabelle 1 - Extruderkonfiguration I

	Beispiel	I-1	I-2	I-3
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuh Nr.	A-1 37 55,6 1	A-1 37 53,9 1	A-1 37 57,2 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuh Nr.	B-2 43,1 5	B-1 44,2 5	B-1 42,0 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuh Nr.	-	-	-
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuh Nr. Zufuhr durch 3)	-	D-4 2,0 1 GD	D-5 2,4 1 GD
25	Extruder: Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuh 5-12 [°C]	300 250	300 250	300 250
	Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	11,2 = 54 % 1,3 = 2 %	11,9 = 60 % 1,3 = 2 %	12,7 = 60 % 1,4 = 2 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	9,2 = 45 %	7,8 = 39 %	8,3 = 39 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,2	0,2	0,2

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

30 2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) GD Granulatdosierung

Tabelle 2 - Extruderkonfiguration II

	Beispiel	II-1	II-2	II-3
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-2 28 26,0 1	A-2 28 26,0 1	A-2 28 26,0 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-3 79 5	B-6 79 5	B-4 79 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	-	-	-
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	D-7 3 9 SE	D-7 3 9 SE	D-7 3 9 SE
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 5-12 [°C]	300 250	300 250	300 250
	Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	2,0 = 27 % 0,4 = 2 %	1,9 = 26 % 0,5 = 2 %	2,7 = 37 % 0,6 = 2 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	5,3 = 73 %	5,4 = 74 %	4,6 = 63 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	< 0,1	< 0,1	< 0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

30 2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 2

	Beispiel	II-4	II-5	II-6
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-4 34 49,3 1	A-3 28 34,7 1	A-2 21 25,0 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 40 5	B-6 75 5	B-4 25 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-5 8 9 SE	-	C-6 18 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	D-3 8 9 SE	D-8 2 10 DP	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 5-12 [°C]	300 250	300 250	300 250
	Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	9,1 = 54 % 0,5 = 1 %	3,4 = 35 % 0,7 = 2 %	2,2 = 42 % 0,3 = 1 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	7,5 = 45 %	6,2 = 64 %	3,0 = 57 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,2	0,2	0,1

30 1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 2

	Beispiel	II-7	II-8	II-9
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 29 32,0 1	A-4 33 44,7 1	A-3 29 42,4 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-7 43 5	B-8 60 5	B-5 50 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-5 9 9 SE	C-3 30 9 SE	C-5 10 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	D-6 3 1 GD	D-7 3 9 SE	D-7 3 9 SE
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 5-12 [°C]	300 250	300 250	300 250 ⁴⁾
	Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	4,2 = 45 % 0,8 = 3 %	7,2 = 49 % 1,0 = 2 %	6,2 = 50 % 0,9 = 2 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	5,1 = 55 %	7,4 = 50 %	6,1 = 50 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	< 0,1	0,2	< 0,1

30 1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder, GD Granulatdosierung

4) Extruder (Hauptextruder) ab Schuß 9: 280°C, Seitenextruder:
280°C

35

40

45

Tabelle 3 - Extruderkonfiguration III

	Beispiel	III-1	III-2	III-3	
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 29 46,0 1	A-3 29 38,0 1	A-5 30 50,0 1	
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 32 6	B-5 50 6	B-5 46 6	
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 7)	C-1 16 10 SE	-	-	
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 7)	-	D-1 0,4 11 DP	D-3 4,0 ⁶⁾ 10 SE	D-3 1,6 1 SE
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 6-12 [°C]	300 250	300 250	300 250	
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	3,5 = 26 % 0,7 = 2 %	2,5 = 23 % 0,9 = 2 %	9,4 = 63 % 1,1 = 2 %	
35	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	2,7 = 20 % 0,4 = 1 %	3,2 = 29 % 0,2 = 1 %	0,2 = 1 % <0,1 = <1 %	
40	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	7,1 = 53 %	5,2 = 47 %	5,4 = 36 %	
45	Strangfeuchte [Gew.-%]	< 0,1	0,1	0,2	

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

5) D* ist eine Mischung aus B-5 und D-2

6) Zufuhr der Mischung entspricht 3,8 kg/h B-5 und 0,2 kg/h D-2

7) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

Fortsetzung Tabelle 3

	Beispiel	III-4	III-5	III-6
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-5 35 63,0 1	A-2 34 48,3 1	A-2 34 47,4 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-5 10 6	B-5 30 6	B-5 30 6
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-2 6 1 GD	C-1 12 10 SE	C-1 12 10 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	D-3 7,3 10 SE
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 6-12 [°C]	300 250	300 250	300 250
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	15,6 = 71 % 1,7 = 3 %	6,0 = 37 % 0,9 = 2 %	5,7 = 35 % 0,8 = 2 %
	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	0,2 = <1 % <0,1 = <1 %	6,1 = 37 % 0,7 = 1 %	5,5 = 34 % 0,8 = 2 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	6,2 = 28 %	4,1 = 25 %	4,7 = 29 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,2	< 0,1	0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder, GD Granulatdosierung

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 3

	Beispiel	III-7	III-8	III-9
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 29 61,3 1	A-3 29 42,0 1	A-3 29 41,0 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 38 6	B-6 70 6	B-6 46 6
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-7 20 10 SE	-	C-1 12 10 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	D-8 0,5 11 DP	D-3 D-8 3,0 0,7 10 11 SE DP	D-7 3,0 10 SE
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 6-12 [°C]	300 250	300 250	300 250
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	5,4 = 30 % 1,0 = 2 %	3,5 = 29 % 0,7 = 2 %	5,0 = 42 % 0,3 = 1 %
	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	3,3 = 19 % 0,5 = 1 %	1,7 = 14 % 0,2 = 1 %	0,1 = 1 % <0,1 = 1 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	9,0 = 51 %	6,8 = 56 %	6,8 = 57 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,2	0,2	<0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

35

40

45

Fortsetzung Tabelle 3

	Beispiel	III-10
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schub Nr.	A-3 30 40,0 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schub Nr.	B-6 38 6
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schub Nr. Zufuhr durch 3)	C-5 20 10 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schub Nr. Zufuhr durch 3)	D-3 D-8 2,7 0,6 10 11 SE DP
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schub 6-12 [°C]	300 250
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	3,4 = 28 % 0,2 = 1 %
	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	1,5 = 13 % <0,1 = <1 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	7,1 = 59 %
35	Strangfeuchte [Gew.-%]	<0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder, DP Dosierpumpe

40

45

Tabelle 4 - Extruderkonfiguration IV

	Beispiel	IV-1	IV-2	IV-3
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 30 45,2 1	A-3 30 45,2 1	A-3 30 45,2 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 35,2 5	B-6 17,6 5	B-6 32,5 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	C-5 17,6 9 SE	C-5 32,5 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 5-12 [°C]	300 240	300 240	300 240
	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	4,9 = 36 % 0,3 = 1 %	5,3 = 39 % 0,2 = <1 %	6,8 = 50 % 0,2 = <1 %
	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	0 0	0 0	0 0
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	8,6 = 63 %	8,2 = 61 %	6,7 = 49 %
30	Strangfeuchte [Gew.-%]	<0,1	<0,1	<0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Forts. Tabelle 4 - Extruderkonfiguration IV

	Beispiel	IV-4	IV-5	IV-6
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 30 45,2 1	A-3 30 45,2 1	A-3 30 37,6 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 45 5	B-5 40 5	B-5 15 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-5 45 9 SE	C-3 30 9 SE	C-3 60 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 5-12 [°C]	300 240	300 240	300 240
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	5,6 = 36 % 0,2 = 1 %	6,1 = 45 % 0,3 = 1 %	4,7 = 42 % 0,2 = 1 %
35	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	0 0	0 0	0 0
40	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	9,7 = 63 %	7,4 = 55 %	6,6 = 59 %
45	Strangfeuchte [Gew.-%]	<0,1	<0,1	<0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Tabelle 5 - Extruderkonfiguration V

	Beispiel	V-1	V-2
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 34,9 159,1 1	A-3 30,0 157,1 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-5 124,2 5	B-5 124,2 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch	-	-
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 5-10 [°C]	285 250	285 250
	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	25,0 = 45% 7,9 = 5%	9,9 = 21 % 2,5 = 2 %
25	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	7,9 = 14% 2,4 = 2%	5,4 = 11% 0,1 = <1%
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	22,6 = 41 %	31,8 = 67 %
30	Strangfeuchte [Gew.-%]	<0,1	<0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

35

40

45

Tabelle 6 - Extruderkonfiguration VI

	Beispiel	VI-1	VI-2	VI-3
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 30 42,1 1	A-3 25 42,1 1	A-3 25 42,1 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 90 5	B-6 38,2 5	B-6 32,9 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	C-5 72 9 SE	C-5 53,5 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 6-12 [°C]	300 240	300 240	300 240
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2) 2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2) Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1) Strangfeuchte [Gew.-%]	4,2 = 33 % 0,1 = <1 % 0 0	3,7 = 35 % 0,1 = <1 % 0 0	3,6 = 34 % 0,1 = <1 % 0 0

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

Forts. Tabelle 6 - Extruderkonfiguration VI

	Beispiel	VI-4	VI-5	VI-6
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 25 42,1 1	A-3 25 32,3 1	A-3 25 35,1 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 38,2 5	B-9 30,8 5	B-6 30,8 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-5 31,8 9 SE	C-8 46,2 9 SE	C-8 46,2 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 6-12 [°C]	300 240	300 240	300 240
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2) 2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2) Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1) Strangfeuchte [Gew.-%]	3,5 = 33 % 0,1 = <1 % 0 0	4,4 = 54 % 0,5 = 2 % 0 0	3,2 = 36 % 0,3 = 1 % 0 0

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder

35

40

45

65

Forts. Tabelle 6 - Extruderkonfiguration VI

	Beispiel	VI-7	VI-8	VI-9
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 25 42,1 1	A-3 25 42,1 1	A-3 25 42,1 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-9 50 5	B-9 30,8 5	B-6 30,8 5
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-9 50 9 SE	C-8 46,2 9 SE	C-8 46,2 9 SE
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 6-12 [°C]	300 240	300 240	300 240
30	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	5,3 = 50 % 1,6 = 4 %	5,9 = 56 % 1,7 = 4 %	4,2 = 40 % 1,1 = 3 %
	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	0 0	0 0	0 0
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	5,2 = 49 %	4,6 = 43 %	6,3 = 60 %
35	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,2	0,2	0,2

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

3) SE Seitenextruder

40

45

Tabelle 7 - Extruderkonfiguration VII

	Beispiel	VII-1	VII-2	VII-3
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 30 34,6 1	A-3 30 34,6 1	A-3 30 34,6 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 76,3 4	B-6 76,3 4	B-6 76,3 4
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch	-	-	-
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 4 - 12 [°C]	260 240	240 240	220 240
	1. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	4,9 = 47 % 0,6 = 2 %	4,9 = 47 % 0,5 = 1 %	5,1 = 49 % 0,6 = 2 %
	2. Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	0 0	0 0	0 0
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	5,5 = 52 %	5,5 = 52 %	5,2 = 51 %
30	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,1	0,1	0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

35

40

45

Forts. Tabelle 7 - Extruderkonfiguration VII

	Beispiel	VII-4	VII-5	VII-6
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 30 34,6 1	A-3 30 34,6 1	A-3 30 34,6 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 71,3 4	B-6 76,3 4	B-6 71,3 4
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	C-6 5 1 GD	-	C-6 5 1 GD
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch 3)	-	-	-
25	Extruder (Hauptextruder) : Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 4-12 [°C]	220 240	300 240	300 240
	Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	4,1 = 39 % 0,5 = 1 %	4,2 = 40 % 0,5 = 1 %	5,0 = 48 % 0,6 = 2 %
	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	6,3 = 61 %	6,2 = 60 %	5,3 = 51 %
	Strangfeuchte [Gew.-%]	0,1	0,1	0,1

- 1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100
 30 2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100
 3) GD Granulatdosierung

35

40

45

Forts. Tabelle 7 - Extruderkonfiguration VII

	Beispiel	VII-7
5	Elastomerkomponente A Art Wassergehalt [Gew.-%]* Zufuhr [kg/h]** in Schuß Nr.	A-3 30 34,6 1
10	thermoplastisches Polymeres B Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr.	B-6 76,3 4
15	weiteres Polymeres C Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch	-
20	Zusatzstoffe D Art Zufuhr [kg/h] in Schuß Nr. Zufuhr durch	-
25	Extruder (Hauptextruder): Drehzahl [min ⁻¹] Temperatur Schuß 4-12 [°C]	280 240
30	Abquetschabschnitt Austrag Wasser [kg/h] 1) Austrag Kautschuk [kg/h] 2)	3,7 = 36 % 0,4 = 1 %
35	Entgasungsabschnitte Dampfaustrag [kg/h] 1)	6,6 = 63 %
40	Strangfeuchte [Gew.-%]	<0,1

1) %-Werte bezogen auf Zeile * = 100

2) %-Werte bezogen auf Zeile ** = 100

Die 46 Beispiele belegen die Vielseitigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es wurden fünf verschiedene Elastomerkomponenten A, neun verschiedene thermoplastische Polymere B, neun verschiedene weitere Polymere C und acht verschiedene Zusatzstoffe D in den unterschiedlichsten Kombinationen eingesetzt, wodurch schlagzäh modifizierte Thermoplasten bzw. Polymerblends verschiedenster Art hergestellt wurden.

In den Beispielen wurden 26 Gew.-% (Bsp. II-2) bis 74 Gew.-% (Bsp. III-5, Summe aus beiden Abquetschabschnitten) des anfänglich im teilentwässerten Kautschuk enthaltenen Restwassers in den Abquetschabschnitten als flüssiges Wasser entfernt. Das arithmetische Mittel über alle 46 Beispiele des in den Abquetschabschnitten entfernten Restwassers betrug 46 Gew.-%. Der an 100 Gew.-% fehlende Anteil wurde (bis auf die geringe Strangfeuchte von maximal 0,2 Gew.-%) in den Entgasungsabschnitten als

Dampf entfernt. Die bei der Summe von Austrag an abgequetschtem Wasser plus Dampfaustrag an 100 Gew.-% fehlenden Prozente sind überwiegend auf Rundungsungenauigkeiten zurückzuführen.

5 Der Kautschukaustrag ist mit durchschnittlich ca. 2 Gew.-% und maximal etwa 5 Gew.-% der Menge des feuchten Kautschuks (Bsp. V-1) gering.

Die Beispiele belegen die Flexibilität des Verfahrens auch bezüglich des Durchsatzes. Die Mengenströme der einzelnen Komponenten konnten in einem weiten Bereich variiert werden:

- Elastomerkomponente A: 25,0 kg/h (Bsp. II-6) bis 159,1 kg/h (Bsp. V-1),
- thermoplastisches Polymeres B: 10 kg (Bsp. III-4) bis 15 124,2 kg/h (Bsp. V-1 und V-2),
- weitere Polymere C: 5 kg/h (Bsp. VII-4 und VII-6) bis 60 kg/h (Bsp. IV-6),
- Zusatzstoffe D: 0,5 kg/h (Bsp. III-7) bis 8 kg/h (Bsp. II-4).

20 Insbesondere ließen sich sowohl Produkte mit geringem Elastomergehalt als auch Produkte mit hohem Elastomergehalt herstellen.

Die einzelnen Komponenten konnten in verschiedenen Schüssen dem Extruder zugeführt werden: In den Beispielen wurde

- 25
- Komponente B in Schuß 4 (Bsp. VII), in Schuß 5 (Bsp. I, II, IV, V, VI), oder in Schuß 6 (Bsp. III);
 - Komponente C in Schuß 1 (Bsp. III-4, VII-4, VII-6), in Schuß 9 (Bsp. II-4, II-6 bis II-9, IV-2 bis IV-6, VI-2 bis 30 VI-9, oder in Schuß 10 (Bsp. III-1, III-5 bis III-7, III-9, III-10);
 - Komponente D in Schuß 1 (Bsp. I-2, I-3, II-7, III-3), in Schuß 9 (Bsp. II-1 bis II-4, II-8, II-9), in Schuß 10 (Bsp. II-5, III-6, III-9), in Schuß 11 (Bsp. III-7) oder in 35 Schuß 10 und 11 (Bsp. III-2, III-8, III-10)

zugeführt. Der Ort der Zufuhr war demnach gleichfalls variabel.

Für das Verfahren wurden Extruder mit verschiedenen Schnecken-40 durchmessern (40 mm und 58 mm) eingesetzt. Die Schneckendrehzahl wurde gleichfalls variiert und wurde in den Beispielen zwischen 300 min⁻¹ und 220 min⁻¹ eingestellt: 300 min⁻¹, 285 min⁻¹ (Bsp. V), 220 bis 300 min⁻¹ (Bsp. VII).

Der Extruder konnte auch mit einem "trockenen" zweiten Abquetschabschnitt (kein Wasseraustrag) problemlos betrieben werden (Bsp. IV, VI, VII).

- 5 Der Extruder konnte in jeder seiner sieben Konfigurationen über lange Zeit störungsfrei betrieben werden. Dabei wurden - bei wechselnden Produkten - Extruderlaufzeiten von mehreren hundert Stunden erreicht, in denen der Extruder störungsfrei arbeitete.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh modifizierten Thermoplasten oder schlagzäh modifizierte Thermoplaste enthaltende Polymerblends, wobei die Thermoplasten bzw. die Polymerblends
 - 5 A) 5 bis 95 Gew.-% mindestens einer wasserfeuchten, bis zu 60 Gew.-% Restwasser enthaltenden Elastomerkomponente A,
 - 10 B) 5 bis 95 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polymeren B,
 - 15 C) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines weiteren Polymeren C, und
 - D) 0 bis 70 Gew.-% Zusatzstoffe D
- 20 enthalten,
durch Vermischen der Elastomerkomponente A mit dem thermoplastischen Polymeren B sowie, sofern vorhanden, dem weiteren Polymeren C und, sofern vorhanden, den Zusatzstoffen D
25 in einer Schneckenmaschine unter mechanischer Entwässerung der Elastomerkomponente A, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Komponenten A, B, C und D einem Extruder mit mindestens zwei gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken mit einem Schneckendurchmesser $D_{Schnecke}$ zuführt, wo-
30 bei der Extruder in Förderrichtung (stromabwärts) im wesentlichen aus
 - mindestens einem Dosierabschnitt, in den mittels einer Dosiereinrichtung die Elastomerkomponente A dem Extruder zugeführt wird,
 - mindestens einem der Entwässerung der Elastomer-
35 komponente A dienenden Abquetschabschnitt, der mindestens ein Stauelement, sowie jeweils mindestens eine zugehörige Entwässerungsöffnung, die sich in einem Abstand von mindestens einem Schneckendurchmesser $D_{Schnecke}$ vor dem (ersten) Stauelement stromaufwärts befindet, enthält,
- 40

- mindestens einem Zufuhrabschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B als Schmelze in den Extruder eingeführt wird,
- 5 - mindestens einem mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehenen Plastifizierungsabschnitt,
- 10 - mindestens einem mit mindestens einer Entgasungsöffnung versehenen Entgasungsabschnitt, in dem das restliche Wasser als Dampf entfernt wird, und
- 15 - einer Austragszone aufgebaut ist,
- 15 daß das aus den Entwässerungsöffnungen austretende Wasser teilweise oder vollständig in flüssiger Phase vorliegt, und
- 20 daß die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt voneinander entweder mit der Komponente A und/oder B zusammen oder getrennt von A und B einem oder mehreren der genannten Extruderabschnitte zugeführt werden.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder ein Zweischneckenextruder mit gleichsinnig rotierenden Schnecken ist.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder zwischen dem letzten Entgasungsabschnitt und der Austragszone einen weiteren Abschnitt aufweist, in den mittels mindestens einer Dosiereinrichtung die Komponenten C und/oder D gemeinsam oder getrennt voneinander dem Extruder zugeführt werden, und daß dieser weitere Abschnitt mit Durchmischungs- und/oder Knetelementen versehen ist.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dosiereinrichtung für die Komponenten C und/oder D ein Extruder ist.
- 40 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Austragszone durch einen Düsenkopf und eine in Förderrichtung betrachtet vor dem Düsenkopf befindliche Vorrichtung zur Schmelzefiltration abgeschlossen ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich hinter dem Düsenkopf eine Vorrichtung zur Schmelzegranulierung befindet.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung zur Schmelzegranulierung unter Wasser betrieben wird (Unterwassergranulierung).
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 10 in den Abquetschabschnitten als Entwässerungsöffnungen keine Seihergehäuse verwendet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder in den Dosierabschnitten für die Elastomer-15 komponente A und in den Abquetschabschnitten nicht beheizt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Extruder stromabwärts im Bereich hinter dem Zufuhrabschnitt für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B und vor dem Ende des Extruders mindestens einen weiteren Zufuhrabschnitt für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B aufweist.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich der weitere Zufuhrabschnitt für die Schmelze des thermoplastischen Polymeren B zwischen dem letzten Entgasungsabschnitt und der Austragszone, oder in der Austragszone, befindet.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Entgasungsabschnitten die Entgasungsöffnungen seitlich am Extruder angeordnet sind.
- 35 13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder auch im Entlüftungsabschnitt zugeführt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, 40 daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder auch in dem Abschnitt, in dem das thermoplastische Polymere B in den Extruder eingeführt wird, zugeführt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, 45 daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder auch im Dosierabschnitt zugeführt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schnecken des Zweischneckenextruders zweigängig sind.
17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Komponenten C und/oder D dem Extruder im Entgasungsabschnitt und/oder in einem weiteren Abschnitt, der sich unmittelbar vor der Austragszone befindet, zugeführt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Schnecken des Extruders ein Gangtiefenverhältnis $D_{\text{Schnecke}} \text{ außen}/D_{\text{Schnecke}} \text{ innen}$ von 1,2 bis 1,8 aufweisen.
19. Verfahren nach Anspruch 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß
15 der Extruder bei einer Schneckendrehzahl von 50 bis 1200 min^{-1} und mittleren Schergeschwindigkeiten, bezogen auf die halbe Ganghöhe der Schnecke, von 15 bis 450 s^{-1} betrieben wird.
20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß
20 als Elastomerkomponente A mindestens ein Ppropfkautschuk mit einem Restwassergehalt von bis zu 60 Gew.-% eingesetzt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet,
25 daß als Elastomerkomponente A ein zwei- oder mehrstufig aufgebauter Ppropfkautschuk, enthaltend eine Grundstufe aus einem oder mehreren der Monomeren Butadien, Styrol, Alkylstyrol, Alkylacrylat, Alkylmethacrylat und geringen Mengen anderer, auch vernetzender Monomeren und eine Ppropfstufe aus Styrol, Alkylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen dieser Monomeren, verwendet wird, und als thermoplastisches Polymeres B ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres, ein α -Methylstyrol-Acrylnitril-Copolymeres, Polystyrol, Poly-methylmethacrylat, Polyvinylchlorid oder Mischungen dieser Polymeren, eingesetzt wird.
- 35 22. Verfahren nach Anspruch 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß
als Elastomerkomponente A ein Ppropfkautschuk auf Basis von Polybutadien und/oder Polyalkylacrylat als Grundstufe und einem Copolymeren aus Styrol und Acrylnitril als Ppropfstufe, und als thermoplastisches Polymeres B ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres, eingesetzt wird.
- 40 23. Verfahren nach Anspruch 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet,
daß als Elastomerkomponente A ein zwei- oder mehrstufig aufgebauter Ppropfkautschuk eingesetzt wird, der im wesentlichen aus Polyalkylacrylat und einem Copolymeren aus Styrol und

Acrylnitril besteht, und als thermoplastisches Polymeres B ein Styrol-Acrylnitril-Copolymeres, eingesetzt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß

5 die Komponente C

- mit der Komponente B identisch ist, jedoch an anderer Stelle als die Komponente B dem Extruder zugeführt wird, oder
- 10 - ein thermoplastisches Polymeres auf Basis der zur Herstellung des thermoplastischen Polymeren B verwendeten Monomeren mit gleicher summarischer Zusammensetzung, jedoch mit anderer mittlerer Molmasse \bar{M}_w , oder mit anderen Mengenanteilen der Monomeren, oder
- 15 - ein Polymeres, erhalten durch Copolymerisation von C_2 bis C_8 -Alkenen mit Vinylaromaten, mit polaren Comonomeren, mit Kohlenstoffmonoxid, mit nichtaromatischen Vinylverbindungen, und/oder mit basischen Monomeren, oder
- 20 - ein Polymeres auf Basis von α -Methylstyrol/Acrylnitril, oder Methylmethacrylat/Alkylacrylat, oder
- 25 - ein Polymeres auf Basis eines Kautschuks aus Butadien sowie gegebenenfalls Comonomeren, oder
- ein durch anionische Polymerisation hergestelltes Polymeres aus Butadien und Styrol, in dem die olefinischen Doppelbindungen ganz oder teilweise hydriert sein können, oder
- 30 - ein Polymeres auf Basis eines thermoplastischen Polyurethans, oder
- 35 - eine Polymeres auf Basis von Polycarbonat, oder
- ein Polymeres auf Basis von Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid und Maleinimiden, oder
- 40 - eine Mischung aus mindestens zwei der genannten Polymeren,

ist.

45

25. Verfahren nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Ppropfkautschuk partikelförmig ist und die Ppropfkautschuk-Partikel einen Durchmesser von 0,05 bis 20 µm haben.

5 26. Verfahren nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengrößenverteilung der Ppropfkautschuk-Partikel ein Maximum (monomodal), zwei Maxima (bimodal) oder mehr als zwei Maxima aufweist.

10 27. Schlagzäh modifizierte thermoplastische Formmassen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 26.

28. Verwendung von Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 27 zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

15

29. Extruder mit mindestens zwei, gleichsinnig oder gegensinnig rotierenden Schnecken mit einem Schneckendurchmesser D_{Schnecke}, aufgebaut aus den Abschnitten gemäß den Ansprüchen 1 bis 26.

20

25

30

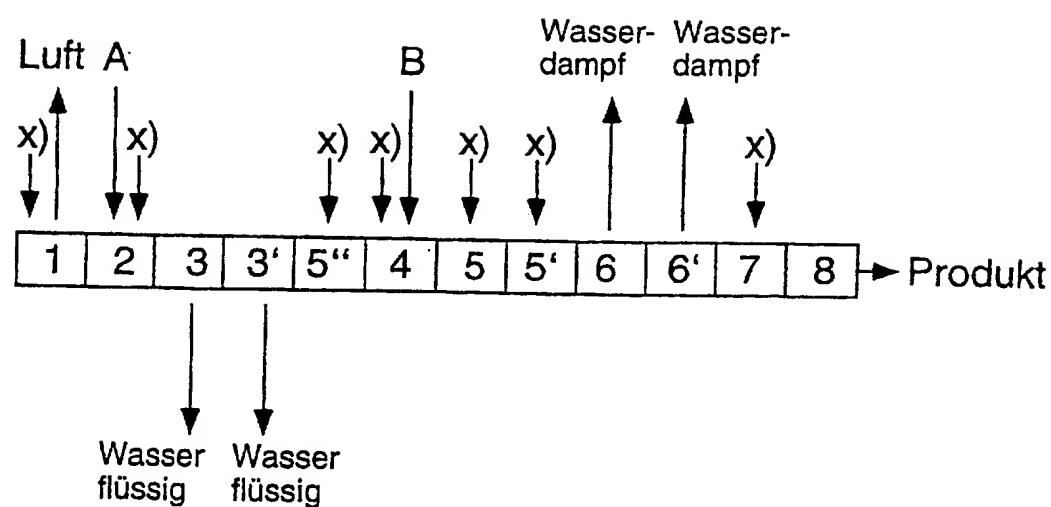
35

40

45

1/1

Abb. 1



x) C und/oder D (fakultativ)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/05000

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08J/205 C08L51/04 B29B13/06 B29C47/40 B29C47/64
 B29C47/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08F C08J C08L B29B B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 9221 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-169472 XP002053233 & JP 04 008 754 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) , 13 January 1992 cited in the application see abstract; figures 1-3	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	EP 0 665 095 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2 August 1995 see page 3, line 21 - line 44; figures 1,2 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

1	Date of the actual completion of the international search 23 January 1998	Date of mailing of the international search report 03/02/1998
---	--	--

Name and mailing address of the ISA
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/05000

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 110 843 A (RICHARD H. SKIDMORE) 29 August 1978 see column 4, line 10 - line 22; figures 1-4 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 142 (C-1038), 23 March 1993 & JP 04 311704 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 4 November 1992, see abstract; figures 1-4 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 500 (M-891), 10 November 1989 & JP 01 202406 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 15 August 1989, cited in the application see abstract; figures 1-4 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 53 (M-1079), 7 February 1991 & JP 02 286208 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 26 November 1990, cited in the application see abstract; figure 2 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
A	EP 0 683 028 A (RÖHM GMBH) 22 November 1995 see column 8, line 49 - column 9, line 15; figures 1-5 ---	1,4-6, 27-29
A	US 4 802 769 A (SHOICHI TANAKA) 7 February 1989 cited in the application see page 5, line 22 - page 7, line 27; claims 1,2; figures 1,2 ---	1,2, 20-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 78 (C-274), 6 April 1985 & JP 59 210967 A (TOSHIBA KIKAI KK), 29 November 1984, see abstract ---	1,20-22
A	EP 0 534 235 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 31 March 1993 cited in the application see page 3, line 17 - page 5, line 57 ---	20-25
A	DE 44 46 129 A (FRIEDRICH THEYSOHN GMBH) 29 June 1995 see the whole document ---	29

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05000

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 665095 A	02-08-95	DE 4402394 A JP 7214553 A	03-08-95 15-08-95
US 4110843 A	29-08-78	NONE	
EP 683028 A	22-11-95	DE 4417559 A JP 8039558 A US 5650107 A	23-11-95 13-02-96 22-07-97
US 4802769 A	07-02-89	JP 2020139 C JP 7042392 B JP 62158750 A	19-02-96 10-05-95 14-07-87
EP 534235 A	31-03-93	DE 4131872 A DE 59206478 D	08-04-93 11-07-96
DE 4446129 A	29-06-95	DE 9421779 U	21-11-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05000

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 6 C08J3/205	C08L51/04	B29B13/06	B29C47/40	B29C47/64
	B29C47/76				

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C08J C08L B29B B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 9221 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-169472 XP002053233 & JP 04 008 754 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) , 13.Januar 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-3 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	EP 0 665 095 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2.August 1995 siehe Seite 3, Zeile 21 - Zeile 44; Abbildungen 1,2 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23.Januar 1998

03/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patenlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 97/05000

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 110 843 A (RICHARD H. SKIDMORE) 29.August 1978 siehe Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 22; Abbildungen 1-4 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 142 (C-1038), 23.März 1993 & JP 04 311704 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 4.November 1992, siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-4 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 500 (M-891), 10.November 1989 & JP 01 202406 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 15.August 1989, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1-4 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 53 (M-1079), 7.Februar 1991 & JP 02 286208 A (TOSHIBA MACH CO LTD), 26.November 1990, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildung 2 ---	1,2,4, 8-10,16, 27-29
A	EP 0 683 028 A (RÖHM GMBH) 22.November 1995 siehe Spalte 8, Zeile 49 - Spalte 9, Zeile 15; Abbildungen 1-5 ---	1,4-6, 27-29
A	US 4 802 769 A (SHOICHI TANAKA) 7.Februar 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 22 - Seite 7, Zeile 27; Ansprüche 1,2; Abbildungen 1,2 ---	1,2, 20-29
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 78 (C-274), 6.April 1985 & JP 59 210967 A (TOSHIBA KIKAI KK), 29.November 1984, siehe Zusammenfassung ---	1,20-22
A	EP 0 534 235 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 31.März 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 17 - Seite 5, Zeile 57 ---	20-25
A	DE 44 46 129 A (FRIEDRICH THEYSOHN GMBH) 29.Juni 1995 siehe das ganze Dokument -----	29

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 665095 A	02-08-95	DE 4402394 A JP 7214553 A	03-08-95 15-08-95
US 4110843 A	29-08-78	KEINE	
EP 683028 A	22-11-95	DE 4417559 A JP 8039558 A US 5650107 A	23-11-95 13-02-96 22-07-97
US 4802769 A	07-02-89	JP 2020139 C JP 7042392 B JP 62158750 A	19-02-96 10-05-95 14-07-87
EP 534235 A	31-03-93	DE 4131872 A DE 59206478 D	08-04-93 11-07-96
DE 4446129 A	29-06-95	DE 9421779 U	21-11-96